ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU 3 JUILLET 1961.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue à Paris, le 29 juin, de M. **Georges Guillain**. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances, par M. **Robert Debré**.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. le **Président** signale la présence de M. **Shin-Ichi Matsushita**, Professeur de mathématiques à la Faculté des sciences de l'Université d'Osaka, Japon. Il souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de la publication prochaine par l'Organisation des Nations Unies pour l'Éducation, la Science et la Culture (U.N.E.S.C.O.), d'une étude préparée sous la direction de M. **Pierre Auger** sur les *Tendances actuelles de la recherche scientifique.*

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats au poste de Directeur de l'Observatoire de Toulouse.

(Renvoi à la Division des Sciences mathématiques et physiques.)

L'Académie est informée des « **Journées d'études de la corrosion en atmosphère marine des matériaux métalliques** », qui auront lieu à Biarritz, Basses-Pyrénées, les 6 et 7 octobre 1961.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Waclaw Sierpinski** adresse en hommage à l'Académie un Ouvrage intitulé : *Co wiemy a czego nie wiemy o liczbach pierwszych* et trois tirages à part : 1° *O pewnym zagadnieniu Fermata;* 2° *Sur les nombres trian-*

gulaires carrés; 3° *Sur les nombres impairs admettant une seule décomposition en une somme de deux carrés de nombres naturels premiers entre eux.*

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Léon Binet** :

Nutrition animale, par Raymond Jacquot, André-M. Leroy, Henri Simonnet, Frédéric Courvoisier, Maurice Weber, Henri Le Bars. Volume II. *Données générales sur la nutrition et l'alimentation* (suite). Tome II. *Métabolismes et transits,* par Raymond Jacquot, Henri Le Bars, André-M. Leroy et Henri Simonnet.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Charles de Cizancourt. *Les textiles scientifiques artificiels et synthétiques,* Ouvrage comprenant un hommage de M. Jacques Duclaux à M. Hermann Staudinger, Correspondant de l'Académie des sciences et une Préface de M. Georges Champetier.

2° Commissariat à l'énergie atomique. *Quelques aspects du processus de fission nucléaire,* par Francis Netter (Thèse, Paris).

3° United Kingdom atomic energy authority. *The nuclear energy industry of the United Kingdom.*

4° *Radiation chemistry of gases,* by Samuel C. Lind, with collaboration of Clarence J. Hochanadel and John A. Ghormley.

ÉLECTIONS, PRÉSENTATIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Marcel Prettre** est élu correspondant pour la section de chimie en remplacement de M. *Cecil Henry Desch,* décédé.

Dans la formation d'une liste de candidats à la chaire de Machines (Machines thermiques et hydrauliques à l'exception des moteurs à combustion interne) du Conservatoire national des arts et métiers, pour la première ligne, M. *Marcel Sédille* obtient 38 suffrages; il y a un bulletin blanc.

Pour la seconde ligne, l'Académie constatant qu'aucune autre candidature ne s'est produite, décide à l'unanimité qu'elle présentera à M. le Ministre de l'Éducation nationale :

En ligne unique......... M. **Marcel Sédille**

Dans la formation d'une liste de candidats à la chaire de chimie générale dans ses rapports avec l'industrie du Conservatoire national des arts et métiers, pour la première ligne, M. *Henri Wahl* obtient 38 suffrages; il y a un bulletin blanc.

Pour la seconde ligne, l'Académie constatant qu'aucune autre candidature ne s'est produite, décide à l'unanimité qu'elle présentera à M. le Ministre de l'Éducation nationale :

En ligne unique......... M. **Henri Wahl.**

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Sur l'onde de crue subite à l'aval d'un barrage.* Note de
MM. **Léopold Escande, Jean Nougaro, Louis Castex** et **Henri Barthet**.

Premiers résultats expérimentaux obtenus sur un modèle réduit représentant, à l'échelle de 1/300e, la vallée de la Truyère à l'aval du barrage de Sarrans. Célérité de l'onde, sa forme et son amplitude en fonction de différents paramètres : niveau dans la retenue amont, débit initial en aval du barrage, rugosité du lit de la rivière.

Dans le cadre des recherches que nous avons entreprises dans ce domaine, nous nous sommes attachés à étudier expérimentalement l'influence de deux paramètres particulièrement importants : la retenue à l'amont du barrage et la rugosité du lit en aval.

Nous avons reproduit à l'échelle unique $\lambda = 1/300$ la vallée de la Truyère, à l'aval du barrage de Sarrans, sur une longueur de 12 km. Celle-ci est schématisée par deux tôles en duralumin articulées sur les flancs de la vallée. Ce dispositif permet un effacement quasi instantané de l'obstacle.

Les mesures de tirant d'eau et de vitesses sont réalisées à l'aide du procédé classique de jauges à fil résistant [1]. Ces jauges, au nombre de 12, sont judicieusement réparties le long du modèle.

L'étude de l'influence de la rugosité doit être effectuée sans modifier la section de la vallée et la structure du modèle. Pour répondre à cette condition, nous avons disposé sur ce fond et les parois du modèle, divers revêtements de grillage en métal : cinq séries d'essais ont été faites dans ces conditions.

Pour comparer les diverses expériences entre elles, il est nécessaire de déterminer un coefficient caractérisant l'état du modèle. En général, ce coefficient de rugosité est calculé par les formules classiques de Strickler ou Manning lorsqu'on est en présence d'une vallée rectiligne uniforme, à section droite constante dans laquelle l'eau s'écoule d'un mouvement uniforme.

Ces conditions ne sont pas remplies pour l'ensemble du modèle, mais peuvent être vérifiées sensiblement dans trois portions de celui-ci. Il est donc possible, pour un débit donné, de déduire des mesures effectuées en régime permanent, la valeur du coefficient de Strickler déduit de la formule

$$k_r = \frac{V}{R^{\frac{2}{3}} I^{\frac{1}{2}}},$$

V étant la vitesse moyenne dans la section considérée;
R étant le rayon hydraulique;
I étant la pente

pour chacune des trois portions dans lesquelles le régime est alors semi-uniforme.

Par convention, nous caractérisons la rugosité du modèle par un coefficient d'écoulement égal à la moyenne des coefficients de Strickler ainsi calculés et dont les valeurs mesurées sont d'ailleurs peu différentes.

Ces valeurs moyennes du coefficient d'écoulement k_r retenu pour chaque série d'essais sont ainsi les suivantes :

	k_r.
Série I	58,40
» II	40,00
» III	38,80
» IV	36,60
» V	32,60

Chaque expérience conduit à l'enregistrement des tirants d'eau au droit de chaque jauge : On déduit de ces enregistrements :

— la loi du tirant d'eau h en fonction du temps t;

— le profil de la surface libre à un instant t;

— la célérité de l'onde.

Les essais ont été faits dans les conditions suivantes :

— retenue pleine (hauteur d'eau H = 105 m), débit initial nul;

— retenue aux 2/3 plein, débit initial nul;

— retenue au 1/3 plein, débit initial nul;

— retenue pleine, débit initial de 780 m³/s;

— retenue pleine, débit initial de 2 100 m³/s.

Les principales conclusions de cette première étude peuvent se résumer comme suit :

1° le front d'onde se propage dans la vallée avec une vitesse peu variable et de l'ordre de 25 à 30 m/s;

2° la hauteur de retenue à l'amont a une influence déterminante sur la hauteur de l'onde;

3° pour une retenue à l'amont d'environ 105 m, on peut atteindre localement des hauteurs d'eau de l'ordre de 75 m dans la vallée sur fond sec;

4° la vitesse du front d'onde, en présence d'un débit initial important semble suivre la loi classique de célérité des intumescences;

5° l'influence de la rugosité est relativement peu importante, tant sur la valeur du tirant d'eau que sur la célérité du front d'onde.

(¹) J. Nougaro et J. Lagasse, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 56; J. Nougaro, J. Dat et G. Giralt, *Ibid.*, 245, 1957, p. 30.

MAGNÉTISME. — *Superposition de l'antiferromagnétisme et du superparamagnétisme dans un grain très fin.* Note (*) de M. **Louis Néel.**

Calcul du moment magnétique moyen d'un grain très fin antiferromagnétique placé dans un champ magnétique et doué d'un moment magnétique permanent, dans le cas où les variations de l'énergie de couplage de la direction d'antiferromagnétisme avec le réseau cristallin sont négligeables vis-à-vis de l'énergie d'agitation thermique.

Nous avons montré dans une Note antérieure qu'en dehors des propriétés antiferromagnétiques normales un grain très fin d'une substance antiferromagnétique était caractérisé, au-dessous de la température Θ_N de transition, par un certain moment magnétique permanent M parallèle à la direction Δ d'antiferromagnétisme. Le moment M dépend de la température T et de la structure superficielle du grain. En outre, les grains considérés sont suffisamment petits pour que Δ puisse changer d'orientation sous l'influence de l'agitation thermique.

Nous nous proposons de déterminer l'aimantation moyenne prise par le grain considéré lorsqu'il est placé dans un champ magnétique H. Les propriétés antiferromagnétiques sont définies par les deux susceptibilités $S_{\parallel}$ et $S_{\perp}$, correspondant à des champs magnétiques respectivement parallèle et perpendiculaire à Δ : ces susceptibilités sont rapportées au grain donné tout entier. Pour simplifier nous traitons le problème posé dans le cas où les variations avec l'orientation de l'énergie de couplage de la direction Δ avec le réseau cristallin sont négligeables devant kT.

L'énergie W du grain dépend de l'angle α de la direction avec le champ H et s'écrit

$$W = -\frac{1}{2}SH^2\sin^2\alpha - \frac{1}{2}S_{\parallel}H^2 - MH\cos\alpha, \tag{1}$$

où nous avons posé $S = S_{\perp} - S_{\parallel}$: S est une quantité qui décroît généralement d'une manière régulière à mesure que la température croît du zéro absolu jusqu'à la température Θ_N de Néel; pour cette dernière $S = 0$.

Les deux premiers termes du second membre de la relation (1) correspondent à l'aimantation antiferromagnétique induite, le dernier terme au moment permanent M. Quant à la composante m du moment magnétique total suivant la direction de H, elle s'écrit

$$m = SH\sin^2\alpha + S_{\parallel}H + M\cos\alpha. \tag{2}$$

Dans l'expression de W et de m figurent ainsi des termes en $S_{\parallel}$ indépendants de l'orientation de Δ. Compte tenu de cette remarque et en admettant que M est grand à côté du magnéton de Bohr, l'aimantation moyenne $\overline{m}$ du grain soumis à l'agitation thermique s'obtient en appli-

quant la statistique classique de Boltzmann et s'écrit

$$(3) \qquad \overline{m} = S_{\parallel}H + \frac{\displaystyle\int_0^{\pi} (M\cos\alpha + SH\sin^2\alpha)\exp(a\cos\alpha + b\sin^2\alpha)\sin\alpha\, d\alpha}{\displaystyle\int_0^{\pi} \exp(a\cos\alpha + b\sin^2\alpha)\sin\alpha\, d\alpha},$$

expression dans laquelle nous avons introduit les notations suivantes :

$$(4) \qquad a = \frac{MH}{kT}; \qquad b = \frac{1}{2}\frac{SH^2}{kT}.$$

Pour calculer les intégrales qui figurent dans le second membre de (3), nous posons $x = \cos\alpha$ et

$$(5) \qquad S_n = \int_{-1}^{+1} x^n \exp(ax - bx^2)\, dx;$$

Nous obtenons alors facilement la relation

$$aS_0 - 2bS_1 = 2\, e^{-b}\operatorname{sh} a,$$

d'où l'on déduit S_1, aussi égal à dS_0/da. Par une dérivation de S_1 sous le signe somme par rapport à a, on déduit

$$S_2 = \left(\frac{1}{2b} + \frac{a^2}{4b^2}\right)S_0 - \left(\frac{\operatorname{ch} a}{b} + \frac{a\operatorname{sh} a}{2b^2}\right)e^{-b}.$$

Finalement on obtient

$$(6) \qquad \overline{m} = S_{\parallel}H + \frac{M}{a}\left(2b - 1 + \frac{2\,e^{-b}\operatorname{ch} a}{S_0}\right).$$

Quant à S_0, on peut l'exprimer simplement au moyen de la fonction d'erreur $\Phi(x)$:

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-x^2}\, dx,$$

dont il existe des tables. On trouve selon les cas :

$$(7) \qquad S_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{b}}\, e^{\frac{a^2}{4b}}\left[\Phi\left(\sqrt{b} + \frac{a}{2\sqrt{b}}\right) + \Phi\left(\sqrt{b} - \frac{a}{2\sqrt{b}}\right)\right], \qquad a < 2b;$$

$$(8) \qquad S_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{b}}\, e^{\frac{a^2}{4b}}\left[\Phi\left(\frac{a}{2\sqrt{b}} + \sqrt{b}\right) - \Phi\left(\frac{a}{2\sqrt{b}} - \sqrt{b}\right)\right], \qquad a > 2b.$$

Le problème posé est ainsi résolu, mais une discussion sommaire de l'équation (6) présente quelque intérêt.

Cas où $S_{\parallel}$ *et* S *sont nuls.* — L'équation (6) se réduit à la formule classique de Langevin :

$$\overline{m} = M\left(\coth a - \frac{1}{a}\right).$$

Cas où le moment permanent M *est nul.* — La relation (6) se réduit à

$$(9) \qquad \overline{m} = S_{\parallel}H + SH\left(1 - \frac{1}{2b} + \frac{1}{\sqrt{\pi b}}\frac{e^{-b}}{\Phi(\sqrt{b})}\right),$$

dont les deux expressions asymptotiques relatives aux valeurs de b très petites ou très grandes vis-à-vis de l'unité s'écrivent respectivement :

$$\overline{m} = S_{\parallel}H + \frac{2}{3}SH\left(1 + \frac{2b}{15} - \frac{4b^2}{315} + \dots\right); \qquad b \ll 1; \tag{10}$$

$$\overline{m} = S_{\parallel}H + SH\left(1 - \frac{1}{2b} + \frac{e^{-b}}{\sqrt{\pi b}} + \dots\right); \qquad b \gg 1. \tag{11}$$

La formule (10) relative aux champs faibles, correspond à une répartition au hasard des orientations de Δ, tandis que pour les champs élevés [formule (11)], Δ s'oriente dans une direction perpendiculaire à H.

Il importe de remarquer que la formule (10), calculée dans l'hypothèse selon laquelle la direction Δ n'est pas couplée au réseau cristallin, est également valable dans l'hypothèse d'un couplage d'intensité quelconque, à condition de considérer $\overline{m}$ comme une valeur moyenne relative à toutes les orientations possibles du grain considéré.

Cas où a et b sont simultanément petits devant l'unité. — En se limitant aux termes du troisième ordre, on obtient

$$\overline{m} = S_{\parallel}H + \frac{2}{3}SH\left(1 + \frac{2b}{15} - \frac{4b^2}{315} + \dots\right) + \frac{M^2H}{3kT}\left(1 - \frac{a^2}{15} + \dots - \frac{8b}{15} + \frac{8b^2}{105} + \dots\right). \tag{12}$$

L'examen de cette formule montre que tout se passe comme s'il y avait simplement superposition des effets de l'antiferromagnétisme de volume et d'un paramagnétisme de Langevin, avec un terme correctif du second ordre égal à

$$-\frac{8}{45}Mab\left(1 - \frac{b}{7} + \dots\right).$$

On peut faire la même remarque que dans le paragraphe précédent : la validité de la formule (12), établie en négligeant le couplage de Δ avec le réseau cristallin, s'étend aux cas d'un couplage d'intensité quelconque, à condition de regarder $\overline{m}$ comme une valeur moyenne relative à toutes les orientations possibles du grain considéré.

Cas où b est grand devant l'unité. — Il convient de distinguer deux cas selon les valeurs relatives de a et de $2\,b$.

Si a est plus grand que $2\,b$, on obtient

$$\overline{m} = S_{\parallel}H + M - \frac{kT}{H} + \dots; \tag{13}$$

c'est simplement la loi d'approche de la formule du paramagnétisme de Langevin : la partie anisotrope de l'antiferromagnétisme de volume est inhibée.

Si a est plus petit que $2\,b$, on obtient au contraire :

$$\overline{m} = SH - \frac{kT}{H} + \dots. \tag{14}$$

L'influence du moment permanent a disparu, du moins quant à sa partie principale.

Remarque finale. — L'évolution de $\overline{m}$ en fonction de la température sera généralement très compliquée puisque les quantités M, S, a et b dépendent énormément de la température, selon des lois qui, au surplus, sont très différentes les unes des autres.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) L. Néel, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4075.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.)

MACROMOLÉCULES. — *Étude par microscopie électronique de la coalescence et du vieillissement d'émulsions aqueuses de chlorure de polyvinylidène.* Note (*) de M. **Claude Sella**, Mme **Monique Miloche** et M. **Jean-Jacques Trillat**.

L'importance prise au cours de ces dernières années par les émulsions aqueuses de certains polymères vinyliques est due essentiellement à leurs propriétés filmogènes. Ces émulsions qui contiennent en général de 35 à 60 % de polymère solide se présentent sous forme d'une dispersion dans l'eau de particules sphériques de polymère, le diamètre de ces sphères étant compris entre 100 et 10 000 Å. En effectuant le séchage de ces émulsions à une température convenable, permettant à la fois l'élimination de l'eau et la fusion des sphères de polymère, on obtient un film de vernis synthétique continu, homogène et imperméable. Dans de nombreux cas, par exemple dans celui de l'acétate de polyvinyle, cette coalescence se produit spontanément par séchage à température ambiante, ce qui rend difficile l'étude détaillée du mécanisme de formation du film. Pour analyser avec plus de rigueur les différents facteurs qui interviennent au cours de ce phénomène de coalescence nous avons cherché un polymère dont la transformation se produit à une température élevée. Le chlorure de polyvinylidène nous a semblé très favorable avec un domaine de coalescence situé entre 50 et 190°.

Méthode d'observation. — Nous avons choisi comme méthode d'investigation la microscopie électronique, seule méthode permettant de voir directement les particules des émulsions. Cette possibilité a d'ailleurs valu au microscope électronique d'être utilisé depuis longtemps et dans de nombreux laboratoires pour étudier quantitativement les dimensions et la distribution des tailles de ces particules en fonction de tous les paramètres physicochimiques qui interviennent au cours des réactions de polymérisation (catalyseurs, agents émulsionnants, tampons de P. H., régulateurs de tension superficielle, colloïdes protecteurs, etc.). De telles études se font toujours à partir d'émulsions très fortement diluées, ce qui permet d'obtenir facilement des préparations où les particules convenablement dispersées sur un film support sont observables individuellement au microscope électronique. En partant d'émulsions un peu moins diluées il est possible par séchage sur un support convenable (carbone, parlodion, etc.) d'obtenir un film continu formé d'une seule couche de sphères en contact et pouvant s'observer directement par transmission au microscope électronique. L'étude de la coalescence de tels films est possible mais très délicate et peu précise. Nous avons préféré pour cette étude nous adresser à des films beaucoup plus épais préparés à partir d'émulsions concentrées et examinés au microscope électronique par une méthode de réplique de surface. De tels films correspondent d'ailleurs beaucoup plus aux conditions

habituelles d'utilisation de ces émulsions. Ils sont préparés en déposant sur un support convenable quelques gouttes d'une émulsion concentrée contenant environ 40 % de polymère solide. Le liquide est étalé de façon à donner après séchage un film de quelques microns d'épaisseur. Le support doit être choisi de façon à ce que le film soit très adhérent et ne soit pas entraîné ou arraché au cours des opérations qui permettront d'obtenir une réplique de la surface du film. Après avoir essayé différents matériaux (verre, métaux, matières plastiques, etc.) nous avons adopté comme support le rilsan (polyamide 11). Les films de chlorure de polyvinylidène préparés sur rilsan ont en effet une adhérence remarquable.

La surface de ces films est examinée au microscope électronique par la méthode de double empreinte. La technique de réplique directe est en effet inapplicable en raison de la très faible solubilité du chlorure de polyvinylidène dans les solvants organiques. Il est donc nécessaire de réaliser une première empreinte de la surface au moyen d'un polymère convenable. Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant un film d'acétylcellulose (Bioden R. F. A.) préalablement gonflé dans l'acétone et appliqué sur la surface à étudier. Après séchage cette empreinte se détache facilement de l'échantillon. Elle est alors recouverte d'un film de carbone par évaporation sous vide, et ombrée simultanément au platine. Il suffit alors de dissoudre l'acétylcellulose dans l'acétone et de recueillir le film de carbone ombré au platine qui constitue une réplique fidèle de la surface du film de chlorure de polyvinylidène.

Après avoir mis au point cette méthode d'observation illustrée par les photographies 1, 2 et 3, nous avons cherché à l'appliquer à l'étude systématique des facteurs susceptibles d'intervenir au cours du phénomène de coalescence.

Influence des conditions de séchage des films. — Une série d'essais préliminaires nous a rapidement montré que pour obtenir des résultats reproductibles et significatifs il fallait définir rigoureusement le processus de séchage des films. Ces essais ont montré en particulier que la coalescence était un phénomène cinétique résultant d'un équilibre entre deux facteurs prépondérants, d'une part l'effet de la température dont l'action sur les attractions intermoléculaires et sur le degré d'organisation des chaînes permet une véritable fusion du polymère à l'intérieur des particules de l'émulsion et confère en outre à ces sphères une grande aptitude à la déformation, d'autre part l'effet de l'eau qui en permettant l'action des forces de capillarité, contribue au rapprochement, à la déformation puis à la soudure des particules, conduisant ainsi à un film continu et homogène. En fait, il faut trouver un équilibre entre ces deux facteurs qui sont d'ailleurs liés puisque la vitesse d'évaporation de l'eau dépend de la température de séchage. C'est ainsi par exemple qu'un départ trop rapide de l'eau par séchage à une température trop élevée, empêche une bonne coalescence en diminuant le temps pendant lequel les forces de capillarité agissent.

Inversement, un séchage très lent à basse température permettant une action prolongée des forces de capillarité n'est pas suffisant pour provoquer la coalescence, car les macromolécules sont encore fortement organisées à l'intérieur de sphères rigides et peu déformables.

Le rôle de ces forces de capillarité liées à la présence d'eau est pourtant essentiel. C'est ainsi qu'un film séché préalablement à 20° et porté ensuite à des températures élevées (140 à 160°) n'entre que très partiellement en coalescence alors que pour un film identique séché en présence d'eau à ces mêmes températures la coalescence est totale.

Cet ensemble d'observations nous a conduits à adopter pour la suite de cette étude un mode de séchage donnant des résultats reproductibles et comparatifs. Ce séchage est réalisé en plaçant l'échantillon aussitôt après application et étalement de l'émulsion aqueuse, dans une étuve réglée par un thermomètre à contact à une température donnée, comprise entre 20 et 200°.

La durée du séchage est d'environ 15 mn pour les films séchés à plus de 80°. Cette durée est prolongée jusqu'à séchage complet pour les films préparés à des températures inférieures à 80°. Pour chaque émulsion étudiée on prépare une série de films séchés à des températures différentes variant de 10 en 10° entre 20 et 200°. L'examen au microscope électronique de la surface de ces séries de préparations permet de déterminer pour chaque température de séchage un degré de coalescence du film. La planche I donne une idée de la méthode utilisée pour la détermination de ce degré de coalescence. La photographie supérieure (n° 1) représente la surface d'un film préparé à partir d'une émulsion de copolymère contenant 94 % de chlorure de vinylidène et 6 % de nitrile acrylique. Après polymérisation, cette émulsion dont la concentration en polymère solide est d'environ 40 % a été stockée pendant 10 jours à température ambiante. Ses particules sont homogènes et ont un diamètre moyen de 800 Å avec une dispersion des tailles inférieure à 10 %. Cet aspect de la surface où aucune trace de coalescence n'est visible se retrouve sur tous les films séchés à des températures inférieures à 100°. Les sphères en contact sont identiques à celle qu'on peut observer dans l'émulsion aqueuse. Si le séchage est effectué à une température supérieure à 100° une coalescence partielle apparaît (photographie 2). La coalescence devient totale pour un film séché à 140° (photographie 3), et l'on ne retrouve plus aucune trace des sphères de latex qui ont subi une fusion complète pour donner un film de vernis continu et homogène. On définit ainsi pour cette émulsion datant de 10 jours un domaine de coalescence compris entre 100 et 140°. Si l'on examine l'aspect d'une série de films préparés suivant la même méthode avec le même polymère mais stocké seulement pendant 5 jours après sa synthèse, ce domaine de coalescence est beaucoup plus large. La coalescence partielle des films commence en effet entre 30 et 40° et devient totale vers 125°.

Évolution des températures de coalescence en fonction du vieillissement des émulsions. — Les observations décrites dans le paragraphe précédent nous ont amenés à entreprendre une étude plus systématique de cet effet de vieillissement. Dans ce but nous avons préparé, après chaque jour de stockage de l'émulsion et ceci pendant 20 jours successifs, une série de films séchés à des températures variant de 10 en 10° entre 20 et 150°.

Tous ces films ont été examinés en microscopie électronique et les résultats peuvent se rassembler sous forme d'une courbe (*fig.* 4) en portant en abscisse l'âge de l'émulsion (stockée à température ambiante) et en ordonnée la température de séchage des films. La courbe supérieure montre l'évolution de la température de coalescence totale en fonction du vieillissement de l'émulsion. Cette courbe se détermine avec une bonne précision. L'incertitude sur les températures ne dépasse pas + ou — 5°. La courbe de coalescence nulle (courbe inférieure) est un peu moins précise en ce qui concerne les premiers jours, mais après 8 à 10 jours de stockage la transition se détermine avec une précision de l'ordre de + ou — 5°. Nous avons complété ces résultats par une courbe intermédiaire caractéristique d'un degré de coalescence partielle d'environ 50 %.

Cette courbe est un peu moins précise que les précédentes car s'il est facile de déterminer avec précision une coalescence totale (film homogène sans aucune trace de sphères) ou une coalescence nulle (film où toutes les sphères sont intactes), il est plus difficile de chiffrer quantitativement les états intermédiaires. Cet ensemble de courbes donne une idée précise de l'évolution des conditions de coalescence au cours du vieillissement de l'émulsion. Cette évolution se caractérise d'une part par une augmentation progressive de la température de coalescence totale qui passe de 100° immédiatement après fabrication de l'émulsion, à 150° après un mois de stockage, et d'autre part par un domaine de coalescence partiel très étalé au cours des premiers jours et de plus en plus étroit après quelques semaines de vieillissement de l'émulsion.

Influence de la taille des particules sur les conditions de coalescence. — Pour préciser le rôle des forces de capillarité, nous avons étudié par la même méthode l'influence de la taille moyenne des particules sur les conditions de coalescence. On pouvait supposer en effet que les forces de capillarité étant d'autant plus intenses que les particules sont plus petites, les températures de coalescence devaient être d'autant plus basses que la taille des particules était plus faible. Cette hypothèse s'est d'ailleurs vérifiée en comparant les courbes de coalescence totale (*fig.* 5) établies pour trois émulsions de même formule chimique mais de tailles moyennes différentes (400 Å pour l'émulsion A, 800 Å pour l'émulsion B et 1000 Å pour l'émulsion C). L'examen de ces courbes montre par exemple qu'après un stockage de 3 jours l'émulsion A (400 Å) a une température de coalescence totale voisine de 100°. Cette température passe à 115° pour l'émulsion B (800 Å) et à 125° pour l'émulsion C (1000 Å).

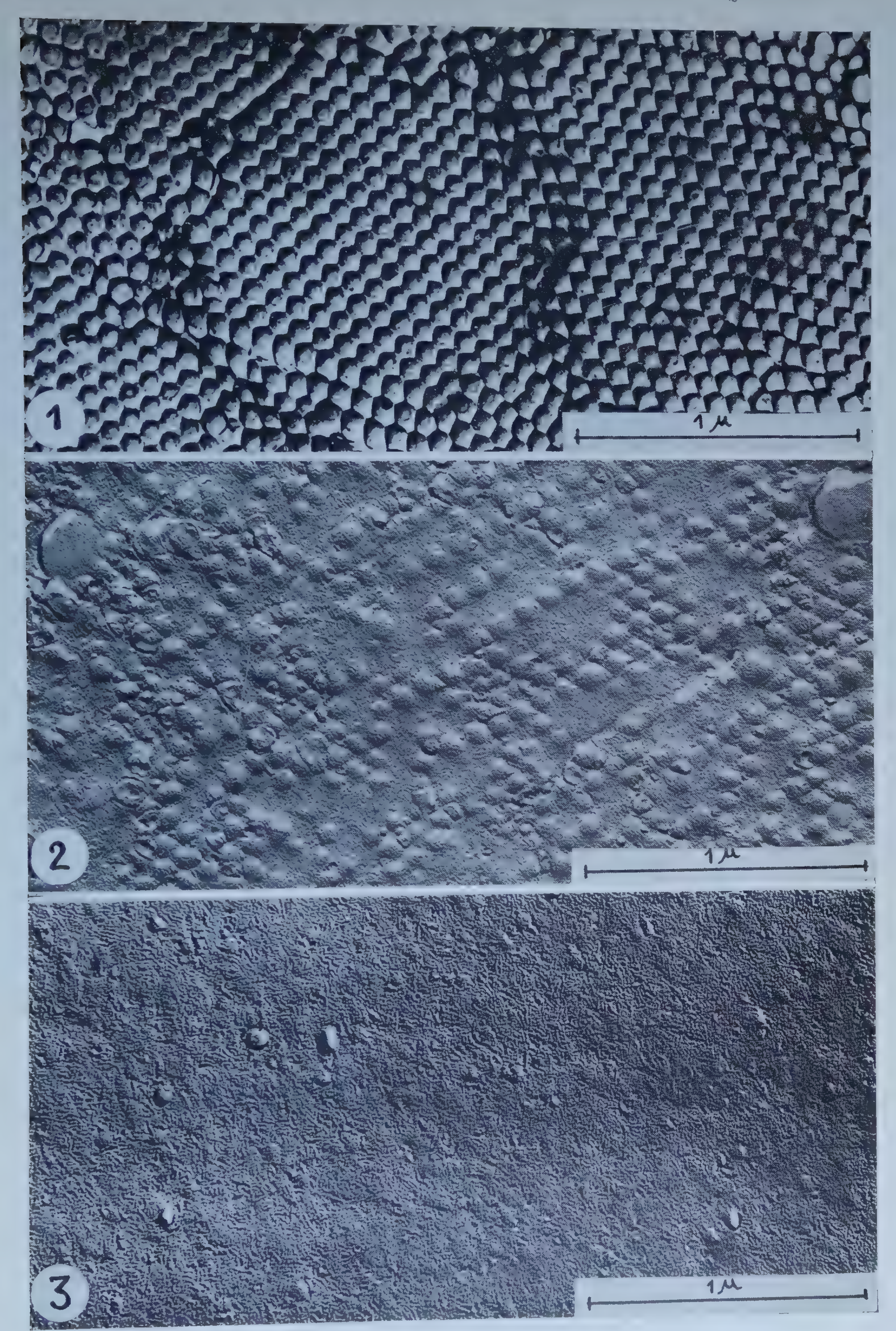


Fig. 1. — Surface d'un film préparé à partir d'une émulsion de copolymère contenant 94 % de chlorure de vinylidène et 6 % de nitrile acrylique. L'émulsion date de 10 jours. Ses particules sont homogènes et ont un diamètre moyen de 800 Å. Cet aspect de la surface où aucune trace de coalescence n'est visible se retrouve sur tous les films séchés à des températures inférieures à 100°.

Fig. 2. — Coalescence partielle observée sur un film préparé à partir de la même émulsion que le précédent mais séché pendant 15 mn à 120°.

Fig. 3. — Coalescence totale d'un film identique aux précédents mais séché pendant 15 mn à 140°.

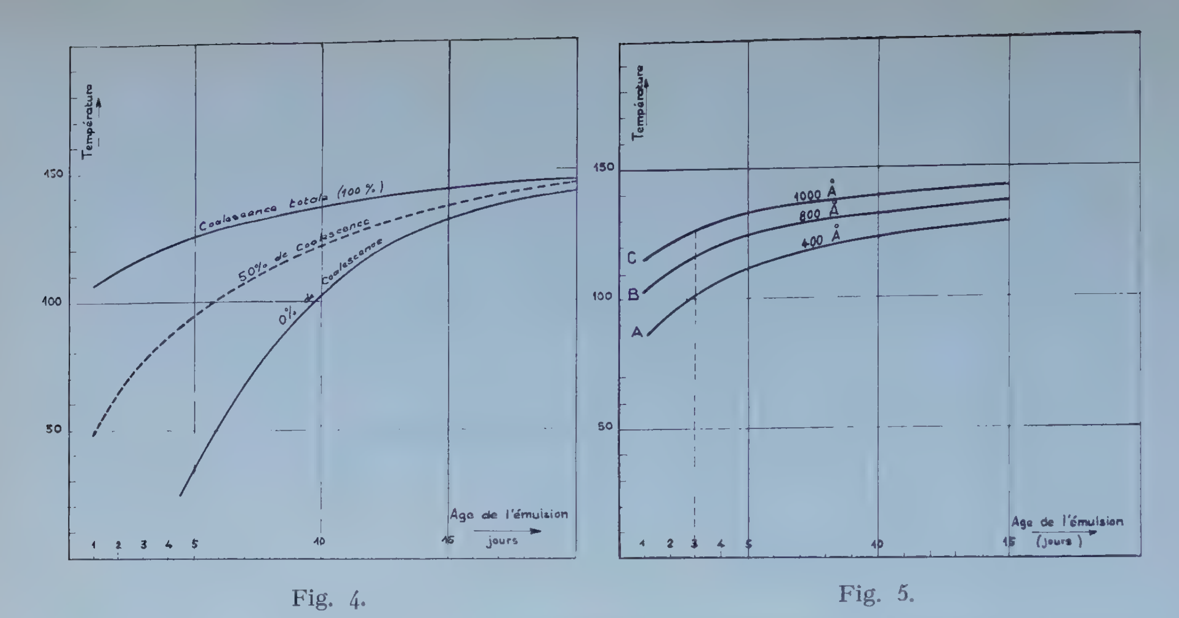


Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4. — Évolution des températures et degrés de coalescence en fonction du temps de stockage à température ambiante dans le cas d'une émulsion de copolymère contenant 94 % de chlorure de vinylidène et 6 % de nitrile acrylique.

Fig. 5. — Évolution de la température de coalescence totale en fonction du temps pour trois émulsions de même formule chimique mais de tailles moyennes différentes (A = 400 Å, B = 800 Å et C = 1000 Å).

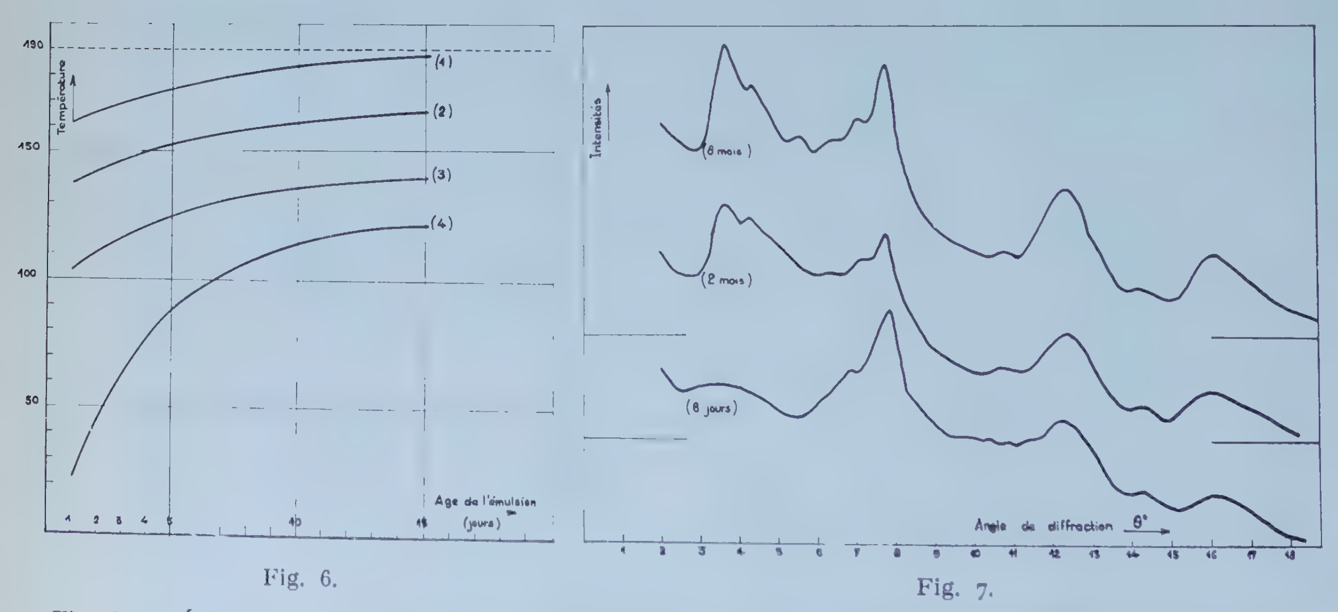


Fig. 6. Fig. 7.

Fig. 6. — Évolution de la température de coalescence totale en fonction du vieillissement de l'émulsion pour quatre copolymères de formules chimiques différentes.

Courbe 1 : Chlorure de polyvinylidène pur.
» 2 : 94 % de chlorure de vinylidène et 6 % de méthacrylate de méthyle.
» 3 : 94 % de chlorure de vinylidène et 6 % de nitrile acrylique.
» 4 : 94 % de chlorure de vinylidène et 6 % d'acrylate de méthyle.

Les quatre émulsions sont formées de particules homogènes de même diamètre moyen (800 Å).

Fig. 7. — Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus à partir d'une même émulsion stockée à température ambiante pendant 8 jours (courbe inférieure), 2 et 8 mois (courbe supérieure). (Rayonnement K_{α} du cuivre.)

Ces émulsions étaient remarquablement homogènes et la dispersion des dimensions moyennes des particules ne dépassait pas 10 %. L'effet de l'étalement de la distribution des tailles a d'ailleurs été également étudié et se traduit par un étalement du domaine de coalescence, avec des limites beaucoup plus floues que dans le cas d'une émulsion homogène.

Influence de la composition chimique des émulsions. — Nous avons vu qu'un des facteurs prépondérants dans le phénomène de coalescence était l'aptitude à la déformation des sphères de polymère. Nous avons vu comment la rigidité de ces sphères, liée aux attractions intermoléculaires et au degré d'organisation des chaînes à l'intérieur des particules pouvait être modifiée par action de la température. Un autre moyen de modifier ces attractions intermoléculaires et de rendre les particules plus déformables, est d'utiliser les effets plastifiants obtenus en ajoutant au chlorure de vinylidène une faible quantité d'un co-monomère convenable au moment de la polymérisation.

La méthode d'étude de la coalescence décrite plus haut nous a permis de comparer les courbes d'évolution des températures de coalescence totale en fonction du vieillissement des émulsions pour quatre polymères de formules chimiques différentes. La courbe (1) (*fig.* 6) est relative au chlorure de polyvinylidène pur. Les températures de coalescence totale sont assez élevées. De 160° après un jour de stockage, on atteint rapidement après quelques semaines 190°, température de fusion du chlorure de polyvinylidène solide semi-cristallin. La courbe (2) est obtenue avec un copolymère contenant 94 % de chlorure de vinylidène et 6 % de méthacrylate de méthyle. La courbe (3) est relative à un copolymère contenant 94 % de chlorure de vinylidène et 6 % de nitrile acrylique. La courbe (4) enfin est obtenue avec un copolymère contenant 94 % de chlorure de vinylidène et 6 % d'acrylate de méthyle. L'examen de ces courbes permet d'analyser et de comparer les effets plastifiants obtenus avec les différents co-monomères.

Organisation structurale des macromolécules à l'intérieur des particules des émulsions. — Les sphères de polymère observées dans les émulsions ont une forme extérieure et des dimensions parfaitement stables dans le temps. Aucun changement n'a pu être décelé au microscope électronique même après un vieillissement de plusieurs mois. Les variations importantes des conditions de coalescence en fonction du vieillissement des émulsions ne peuvent donc se comprendre que si l'on suppose d'importantes modifications au cours du temps de l'état structural du polymère (attractions intermoléculaires, degré d'organisation des chaînes en réseau cristallin à l'intérieur des particules, etc.) Pour vérifier cette hypothèse nous avons effectué des diagrammes de rayons X en rayonnement monochromatique par transmission et par réflexion sur des poudres obtenues par séchage à 20°, à l'air, d'émulsions stockées pendant des temps allant de quelques jours à 8 mois. Il s'agissait d'émulsions concentrées (40 % de polymère solide) et stockées à température ambiante. Les échantillons sont préparés

en faisant sécher à l'air à 20° quelques centimètres cubes d'émulsion. Le produit sec est broyé au mortier d'agate et donne une poudre facile à étudier aux rayons X. Ces poudres examinées au microscope électronique ont l'aspect de la photographie 1. Aucun phénomène de coalescence n'a eu lieu. Seule l'eau de l'émulsion a été éliminée. La figure 7 représente les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus à partir d'une émulsion stockée respectivement pendant 8 jours, 2 et 8 mois. Les poudres obtenues à partir d'une émulsion fraîche sont déjà assez fortement organisées et les raies de diffraction enregistrées indiquent une organisation latérale des chaînes assez prononcée. Au cours du vieillissement et après quelques semaines ou quelques mois de stockage, l'organisation cristalline se perfectionne et un réseau à trois dimensions se forme progressivement, d'où l'apparition de nouvelles interférences et en particulier d'une raie de plus en plus intense entre 3 et 4°, correspondant à une distance réticulaire d'environ 14 Å.

L'analyse quantitative de la distribution des intensités diffractées permet en outre d'évaluer un degré de cristallinité du polymère en fonction de son vieillissement et de son histoire thermique. La comparaison des diagrammes obtenus à partir d'émulsions plastifiées par copolymérisation confirme ces résultats en montrant que la température de coalescence est d'autant plus élevée que les particules ont une organisation plus perfectionnée.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

OCÉANOGRAPHIE. — *Les canyons sous-marins de Banyuls et leur remplissage sédimentaire.* Note (*) de MM. **Jacques Bourcart, Maurice Gennesseaux** et **Éloi Klimek.**

Dans une Note précédente [1], nous avons exposé les résultats des carottages que nous avons pu faire dans les canyons du golfe du Lion. Si la grande vallée sous-marine de Nice est remplie de sable fluvial granoclassé, apporté par des courants de turbidité, toutes les vallées analogues, à partir de Toulon, n'ont qu'un remplissage de vase, en général assez homogène; du sable ne s'est déposé que dans leur partie la plus profonde, ou quelquefois dans leur tête. Ce n'est qu'à partir du prolongement sous-marin de l'Aude, fleuve déjà pyrénéen, qu'on rencontre des graviers et des sables d'origine nettement fluviatile.

Nous avons ensuite abordé l'étude du système de canyons au large de Port-Vendres : le Rech Lacaze-Duthiers et ses affluents (*fig.* 1).

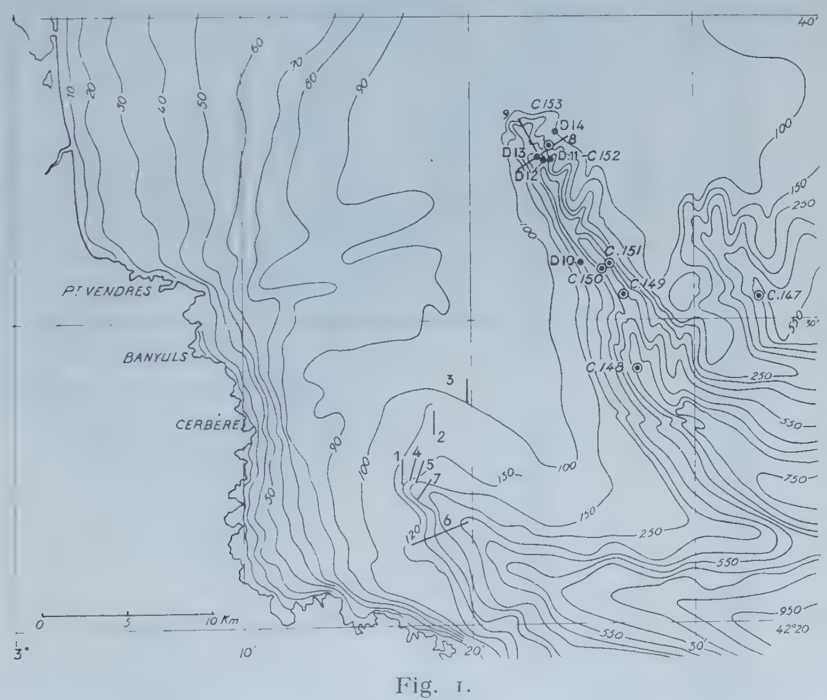


Fig. 1.

Le Rech Lacaze-Duthiers a été levé dès 1893 par Georges Pruvot. Il débute par un cirque entaillé dans le Plateau continental à — 153 m et se dirige en ligne droite vers le Sud-Est. La gorge est d'abord très étroite, moins de 5 km; elle n'est découpée sur la rive gauche que par d'étroites niches et ne reçoit qu'à 750 m son premier affluent : le Rech Pruvot. Elle se poursuit en s'évasant jusque vers 1 400 m où elle reçoit le Rech du Cap, presque Ouest-Est. En 1947 [2], nous avons levé les deux premières gorges et exécuté un certain nombre de dragages qui nous ont montré que les

parois étaient rocheuses, sculptées en marches d'escalier et formées de grès, reposant sur des calcaires vindoboniens. Ces prospections (*fig.* 2) ont été complétées et vérifiées cette année par une plongée à 300 m avec

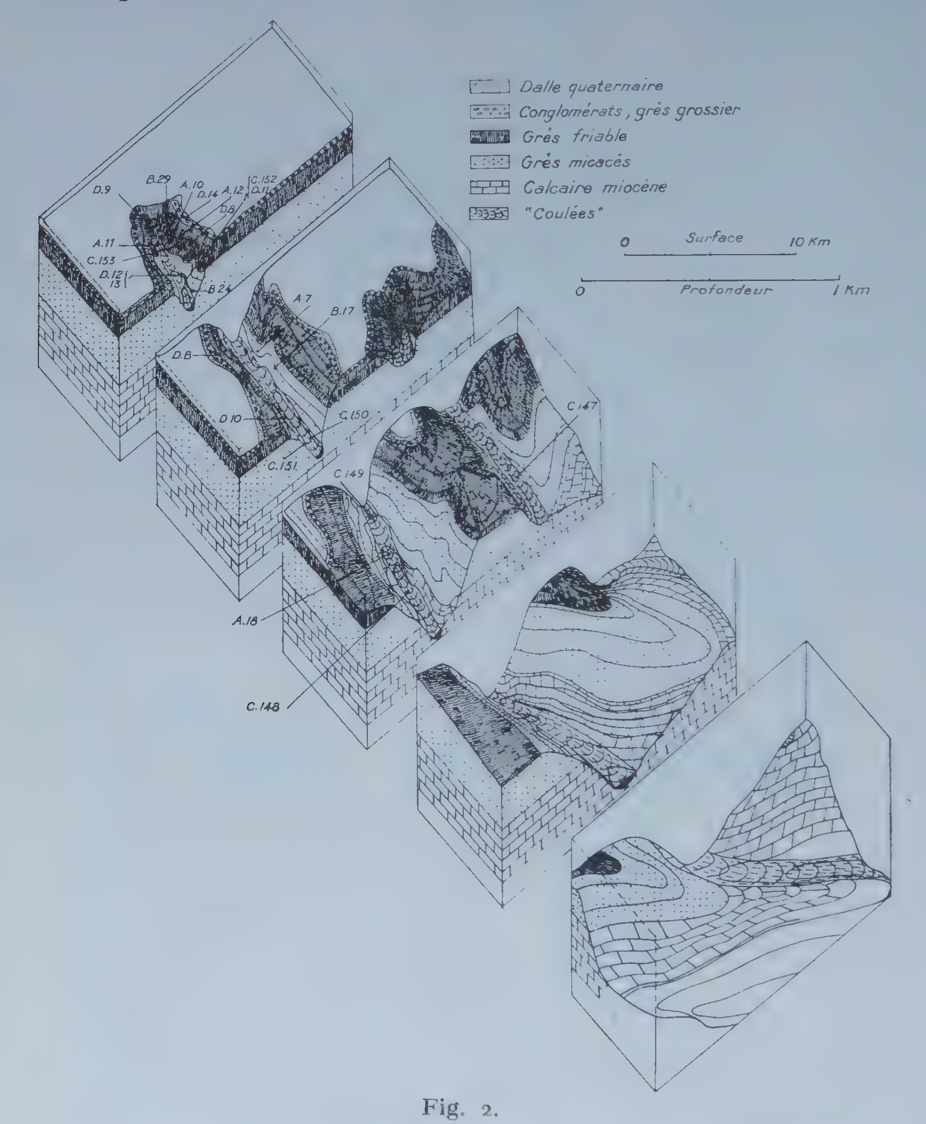


Fig. 2.

la soucoupe du Commandant Cousteau (*fig.* 3), le fond de la vallée est plat et recouvert de vase avec de grandes coquilles de *Cyprina islandica* et de *Venus casina* posées à plat sur la surface. Ce fond a été carotté à 780 m de profondeur (carotte C 148 de 412 cm).

La carotte est faite de vase assez liquide mélangée à des galets et des coquilles de la faune froide ([3]). Sur toute sa longueur aucune stratification n'est visible : la vase semble entourer les fragments grossiers. On distingue néanmoins à la base 15 cm de vase grise compacte surmontée de 238 cm d'un véritable béton à structure contournée. Vient ensuite 44 cm de vase grise assez compacte, surmontée à nouveau d'un béton de 85 cm. En surface : 30 cm de vase assez liquide dans laquelle nous avons trouvé une grande coquille de *Neptunea sinistrorsa* ([4]).

Une carotte C 147 de 484 cm a été obtenue dans le Rech Pruvot à 540 m de profondeur.

Elle débute, à la base, par 290 cm de vase fine mélangée par endroits avec des galets ou de gros débris de coquilles anciennes (en particulier à 398 cm de la surface, on trouve un fragment de *Cyprina islandica*) et à 231 cm de la surface, 45 cm de vase très liquide contenant de nombreux galets bien roulés de quartz de filon, du sable et de nombreuses coquilles de Lamellibranches et *Turritella communis*. Ce niveau est recouvert par 63 cm de vase assez compacte avec une veine de sable, presque verticale de 20 cm de longueur,

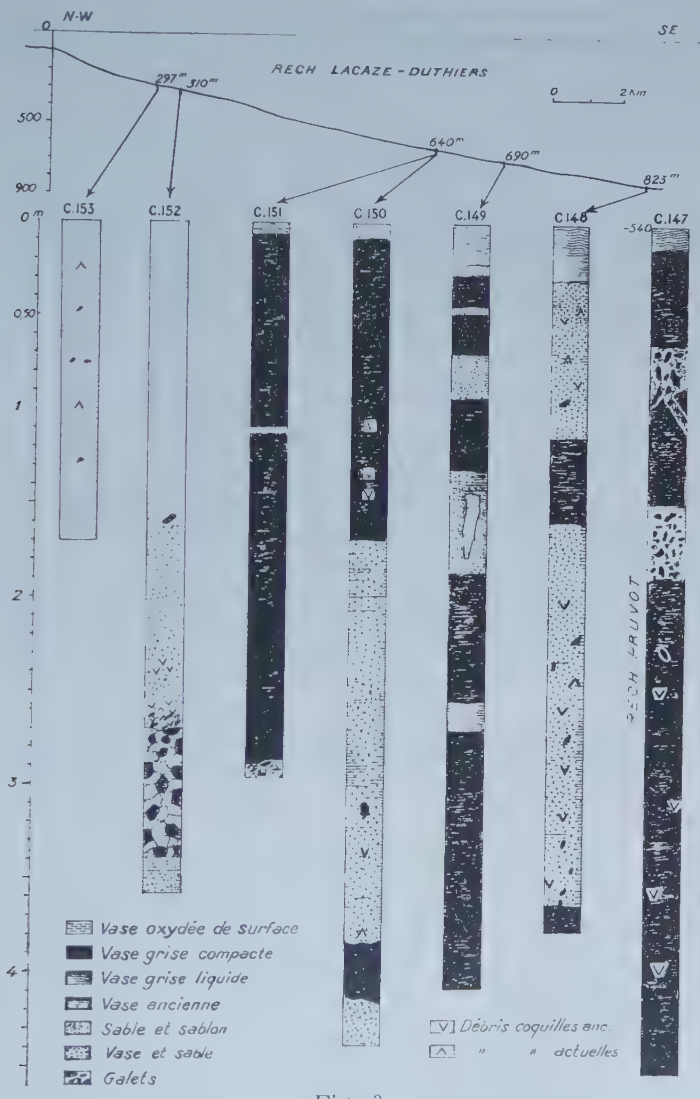


Fig. 3.

il est recouvert par une nouvelle zone d'un béton de vase avec de nombreux galets et débris de coquilles diverses dont une grande Turritelle. Le tout se termine par 38 cm de vase assez compacte grise et 12 cm de vase jaunâtre et liquide en surface.

Les carottes suivantes ont été prélevées dans le Rech Lacaze-Duthiers :

La carotte C 149 de 425 cm de long, à 690 m débute à la base par 163 cm de vase grise compacte (23 à 26 % de teneur en eau) suivie de 15 cm de vase plus liquide (27 à 29 % t. e.) et de 70 cm de vase à nouveau compacte (23 à 27 % t. e.). Au-dessus de cette séquence,

vient 55 cm de vase avec de nombreuses veines verticales de sable fin (26 à 28 % t. e.). Elle est surmontée de 35 cm de vase compacte (24 à 26 % t. e.) avec au sommet 4 cm de vase très fine tout à fait noire. Vient ensuite une zone de 23 cm de sable vaseux et une de 22 cm de vase compacte (25 % t. e.) avec au sommet un lit de 3,5 cm de sable fin, lité et de nouveau 17 cm de vase grise compacte, puis 6 cm de sable fin vaseux. La carotte se termine en surface par 22 cm de vase très peu oxydée.

La carotte C 151 de 297 cm a été prélevée à 640 m de profondeur tout au contact de la paroi, presque verticale.

Elle est uniquement faite de vase fine homogène, sauf à la base où le forage s'est arrêté sur un mélange très compact de vase grise, de galets et de débris de coquilles. En surface, la vase est oxydée sur 5 cm. Cette carotte semble avoir prélevé presque uniquement de la vase collée sur la paroi.

La carotte suivante C 150 de 445 cm à 630 m de profondeur, est prélevée tout au voisinage de C 151 mais plus exactement dans le thalweg.

Sa base est formée de 30 cm de sable grossier gris noir, d'aspect fluviatile, suivi de 30 cm de vase grise compacte avec au sommet une coquille entière de *Chlamys*. Ensuite, 215 cm de vase sableuse avec de nombreuses lentilles et passées sableuses et de nombreux débris de coquilles anciennes, recouvertes par 170 cm de vase plus fine sans stratification, mais avec quelques gros débris de coquilles du Plateau continental; elle n'est oxydée que sur quelques centimètres.

Elle est donc totalement différente de sa voisine C 151 qui n'a été prélevée qu'à quelques mètres de distance. Il est possible d'admettre que cette coulée a érodé un premier remplissage du canyon.

La carotte C 152 de 358 cm à 310 m de profondeur, débute à la base par 25 cm de vase sableuse unie, sans stratification visible. Au-dessus, on trouve 60 cm de vase contournant des sortes de galets de sable. L'ensemble évoque les figures qui ont été données par Fairbridge, de glissements (*slumping*) dans la vase. Au-dessus on trouve à nouveau une sorte de béton vaseux dont les agrégats passant des granules au sable grossier deviennent de plus en plus fins vers la surface. Ce matériau englobe de gros débris de coquilles et des petits galets à 113 cm environ. La carotte se termine par 160 cm de sable moyen devenant de plus en plus fin.

La carotte C 153 de 170 cm à la profondeur de 297 m est uniquement composée de sable fin gris beige, presque exclusivement quartzeux, mais avec de petits galets et de gros débris de coquilles. Elle a été faite dans le talus (45° environ) par où se termine la gorge.

Ce talus a été aussi attaqué à la drague : le dragage D 10 sur la paroi latérale rive droite entre 384 et 292 m, nous a donné de la vase jaune, grise à l'intérieur, avec un gravier de quartz poli, très analogue à celui qu'on peut recueillir juste avant la rupture de pente du Plateau continental et du sable grossier à grains arrondis et polis; une grande quantité de coquilles correspondant à celles qui vivent sur le Plateau, ainsi que des fragments de roches : grès tendres glauconieux avec Polypiers isolés et moules de Lamellibranches (Plaisancien probable).

Le dragage D 11 fait sur la paroi, au voisinage de la Roche Fountaindreau sur la rive gauche, nous a donné essentiellement des fragments de roche : blocs de grès micacés à grains fins de quartz, fortement corrodés; galets à patine noire (ferromanganique), surtout de grès avec débris d'huîtres, galets de grès calcaires; sable quartzeux avec coquilles du Plateau continental et fragments de la base des Coraux.

Le dragage D 13 a été fait sur la paroi verticale du rech, sur la rive gauche, en un point qui, observé de la soucoupe, montrait une paroi presque verticale. La drague a recueilli des fragments de dalles de grès fins micacés, avec souvent une structure psammitique. Ces grès supportent une sorte de conglomérat qui comporte beaucoup de fragments de Coraux buissonnants qui ont été extraordinairement perforés par les Mollusques et pénétré par des tubes de Serpules. Ont été en outre recueillis, des galets bien roulés et polis : de grès calcaires pliocènes (avec patine de manganèse) perforés par les Cliones, de granite, de quartz de filon et de calcaire rose de type jurassique, des débris de *Crassostrea* fossiles avec gangue gréseuse. Dans la masse du sédiment de très nombreux Brachiopodes et des débris de Coraux jaunes et blancs et quelques Huîtres.

Le dragage D 12 de 300 à 226 m dans le talus d'éboulis qui se forme à la base de la paroi, nous a donné tout d'abord des fragments de la dalle quaternaire qui surmonte partout le canyon : conglomérat quaternaire avec nombreuses coquilles et *Lithothamnium* cimentés par de la calcite limpide, gravier de grès plaisancien et de quartz, débris de Coraux, coquilles appartenant soit au mélange faunique des sables profonds du Plateau continental, soit à la faune froide.

Les dragages D 8 et D 9 de 300 à 150 m nous ont donné uniquement des éléments du sable graveleux du bord du Plateau continental qui ont été entraînés dans le canyon en formant bouchon.

Le dragage D 14 entre 156 et 120 m a donné les mêmes éléments auxquels il faut ajouter des fragments de la faune froide, surtout *Modiolus modiolus*.

Sept dragages ont été en outre consacrés au Rech du Cap. Ils nous ont montré le même remplissage que celui du Rech Lacaze-Duthiers : en tête, galets de très grande dimension et coquilles, puis remplissage de vase avec coquilles de la faune froide, notamment *Buccinum undatum* et *Mya truncata*.

De cette exploration encore très sommaire (il faudrait un mois de levés, carottages et surtout plongées pour en donner une image plus exacte), on peut tirer la conclusion suivante : les canyons de la région de Banyuls sont entièrement en roche dure; ils ne peuvent avoir été creusés par des courants de turbidité et leur morphologie est entièrement continentale.

Le béton vaseux du canyon atteint au moins — 823 m. Pourtant il contient partout des éléments de la faune littorale froide qui est contemporaine de la déglaciation post-würmienne. Mais, le contraste entre les sondages 151 et 150, très rapprochés, semble montrer qu'un premier dépôt de vase s'était fait auparavant dans la gorge et qu'il a été ensuite cisaillé et chassé par une sorte de piston de béton vaseux solide (plastique).

Cette masse est restée pâteuse au cours de la progression, il ne s'y est fait que peu de mélange : des zones très riches en eau sont restées enfermées à l'intérieur d'une masse beaucoup plus pauvre. Il subsiste une structure verticale.

Le talus terminal par où débute le canyon est fait uniquement de matériaux provenant du bord du Plateau continental (sable coquillé et galets fluviatiles) entraînés. Le mouvement s'accompagne d'éboulements du bord de la dalle quaternaire qui constitue partout le substratum des sédiments du Plateau continental.

Le mode de remplissage des canyons des Pyrénées orientales n'est donc pas fondamentalement différent de celui des vallées sous-marines de l'ensemble du golfe du Lion. Par contre, il diffère des écoulements turbides qui se sont faits dans la vallée de Nice. La différence réside essentiellement dans le fait que la vase reste solide pendant son mouvement. Il nous reste à chercher quel est le mécanisme qui peut l'expliquer.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) J. Bourcart, M. Gennesseaux et E. Klimek, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3693.

(2) J. Bourcart, *Vie et Milieu*, 6, n° 4, 1955 (avril 1956).

(3) P. Mars, Mathely et Paris, *Vie et Milieu*, 9, n° 3, 1958.

(4) Mollusque de la faune froide déjà trouvé par G. Pruvot.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie et Classification. L'œuvre synthétique de l'embryogénie.* Note (*) de M. **René Souèges.**

En nous faisant assister aux toutes premières étapes du développement, autrement dit aux premiers pas de l'ontogénie, et, par voie de conséquence, de la phylogenèse, l'embryogénie nous met en mesure d'établir, parmi les groupes actuels, des rapprochements qui nous éclairent sur leurs véritables parentés. Il y a là un travail de synthèse dont on peut donner des exemples très démonstratifs.

Faisant abstraction du grand nombre de causes, des facteurs extrinsèques surtout, qui interviennent dans la multiplication et l'enchevêtrement des espèces actuelles, l'embryogénie peut mettre en lumière des rapprochements qui ressortissent à la phylogénie et qui l'éclairent. En cela elle simplifie, elle fait œuvre de synthèse, des ramifications extrêmes de l'arbre généalogique, elle conduit aux branches maîtresses, même au tronc principal commun que préfigure la forme proembryonnaire à symétrie axiale.

On peut donner quelques exemples de cette marche vers l'unité, de cette œuvre de synthèse.

A. Chez les Monocotylédones, elle fait table rase des ordres (ou alliances) fondés sur des données superficielles que comporte cette classe, et leur substitue deux grandes lignées ou deux courants dirigés dans le sens de la perfection. L'un comprend des types embryonomiques qui se rangent dans la première période du système et se groupent autour de l'archétype du *Muscari comosum* L.; l'autre réunit des types qui entrent dans la deuxième période et dépendent de l'archétype du *Sagittaria sagittæfolia* L. R. Wettstein, en 1935, est arrivé à cette même séparation en considération d'une adaptation écologique, liée d'une part à la présence d'une eau abondante, d'autre part à l'influence d'une sécheresse temporaire. Il distingue ainsi deux grands groupements chez les Monocotylédones, les Hélobiées et les Liliiflores, qu'il fait dériver des Polycarpiques, lesquelles offrent même différence d'habitat, aquatique ou terrestre.

Se rattachent à l'archétype du *Muscari*, la grande généralité des Liliales ou Liliiflores, ordre dans lequel, suivant l'expression de Ph. Van. Tieghem, « le type floral des Monocotylédones acquiert son développement le plus complet et le plus régulier ». Ce sont, en outre des Liliacées (*Scilla autumnalis* L. *Endymion nutans* Dumort., les Pontédériacées avec le *Pontederia cordata* L., des Amaryllidacées avec l'*Hippeastrum vittatum* Herb., le *Pancratium maritimum* L., auxquelles il faut joindre les Graminées avec le *Poa annua* L. — Viennent ensuite des Proarchétypes appartenant aux Commélinacées (*Commelina communis* L., *Rhœo discolor* Hance) aux Xyridacées (*Xyris indica* L.), aux Eriocaulonacées (*Eriocaulon septangulare* With.), aux Dioscoréacées (*Dioscorea oppositifolia* L.

Quoique répondant au mégarchétype IV (et non I), les types, qui ont été observés chez les Joncacées (*Luzula*, *Juncus*), les Typhacées (*Sparganium*), les Cypéracées (*Cyperus*), prennent place néanmoins, de même que celui du *Muscari*, dans le premier groupe embryogénique.

Se rattachent à l'archétype du *Sagittaria*, en dehors des Alismacées (*Alisma Plantago* L.), les Butomacées (*Butomus umbellatus* L.), les Potamogétonacées (*Potamogeton natans* L.), les Joncaginacées (*Triglochin maritimum* L.), les Ruppiacées (*Ruppia rostellata* Koch).

B. Chez les Dicotylédones, l'œuvre de synthèse s'observe dans beaucoup de cas, des rapprochements peuvent être établis autour de certains archétypes qui, au cours de la phylogenèse, ont acquis une prépondérance remarquable. Quatre grands exemples peuvent en être donnés, qui se différencient les uns des autres par des caractères de priorité tirés de la tétrade ou des mégarchétypes.

1° En premier lieu celui de l'archétype du *Senecio vulgaris* qui offre des indices incontestables d'antériorité : tétrade en A_1 ou A_2; pas de cellule épiphysaire, pas de cellule hypophysaire, pas d'octants véritables, mégarchétype II accusant une condensation peu avancée des potentialités constructives dans la région du pôle germinatif.

Les lois embryogéniques de l'archétype se retrouvent chez trois grandes familles, Urticacées (*Urtica*, *Parietaria*), Malvacées (*Malva*, *Lavatera*), Composées, (sauf les cas fort rares où il se différencie une hypophyse véritable aux dépens, de *n* chez le *Cnicus benedictus* L. , de *o* chez le *Carduus nutans* L.). Ces trois familles représentent, respectivement, les trois sous-classes des Apétales, Dialypétales et Gamopétales, ce qui prouverait que celles-ci perdent une grande part de leur signification et que les caractères de leur périanthes passeraient à un degré assez bas de subordination dans une classification fondamentalement phylogénétique.

Des Proarchétypes, avec tétrade en A_1 comme le *Tilia platyphyllos* Scop., ou le *Lycopsis arvensis* L., avec tétrade en A_1 et A_2, comme le *Lamium purpureum*, les *Galeopsis*, le *Valerianella olitoria* Poll., et des sous-archétypes comme l'*Oxalis corniculata* L. ou l'*Houttuynia cordata* Thunb. viennent se ranger à côté de l'archétype du *Senecio*.

Il y a lieu, en outre, de rapprocher du même archétype toutes les espèces qui, dans la deuxième période du système, lui correspondent, obéissent aux mêmes lois, applicables toutefois non à l'œuf mais à sa fille, la cellule apicale du proembryon bicellulaire. C'est le cas des Campanulacées (*Campanula patula* L., *Trachelium cæruleum* L., *Wahlenbergia pendula* Schrad., etc. et des Lobéliacées (*Lobelia syphilitica* L., *trialata Buch* L., *pyramidalis* Wall., *Laurentia Michelii* A. D. C., *Isotoma longiflora* Presl.).

Enfin il convient de ne pas perdre de vue que les lois du développement du proembryon sont exactement les mêmes chez le *Senecio vulgaris* et chez le *Muscari comosums* L., ce qui établit entre les Monocotylédones et

les Dicotylédones des liens très profonds de parenté, une communauté d'origine remontant au groupe hypothétique ancestral des Proangiospermes.

2° Un deuxième exemple est celui de l'archétype du *Myosurus minimus*, ou de son sous-archétype le *Capsella Bursa-pastoris*, qu'on peut définir l'un et l'autre par la tétrade en A_2, la séparation de huit octants en deux étages de quatre, la différenciation d'une cellule hypophysaire (caractère nouveau) et son mégarchétype IV traduisant la part importante prise par la cellule apicale à la construction du corps.

Un très grand nombre de familles et d'espèces se rattachent à cet archétype. Elles semblent appartenir à une puissante lignée dérivant d'une souche maîtresse qui a produit de multiples ramifications dans toutes les Dicotylédones.

On peut citer les Euphorbiacées, les Callitrichacées de la sous classe des Apétales; les Renonculacées, Crucifères, Capparidacées, Tovariacées, Résédacées, parmi les Dialypétales-Thalamiflores; les Myrtacées, Lythracées Œnothéracées, Haloragacées, Mélastomacées de l'alliance des Myrtales; les Bégoniacées, Datiscacées, de l'alliance des Passiflorales, parmi les Dialypétales-Caliciflores. Enfin, parmi les Gamopétales il faut encore mentionner : les Cléthracées de l'alliance des Éricales, les Scrofulariacées, Orobanchacées, Gesnéracées de l'alliance des Personales, les Labiées, Verbénacées, Plantagacées, de l'alliance des Lamiales, les Campanulacées et les Cucurbitacées de l'alliance des Campanales.

Il est nécessaire de faire remarquer que toutes les espèces dans ces familles ne sont pas sans irrégularités ni sans rapports avec d'autres archétypes. Il y a des divergences quelquefois très profondes. Chez les Euphorbiacées, par exemple, le *Mercurialis perennis* L. avec sa tétrade en A_1 entre dans la catégorie des Proarchétypes et se rapporte, d'autre part, à l'archétype du *Senecio vulgaris;* chez les Labiées, les *Lamium* et *Galeopsis* se rattachent également à l'archétype *Senecio;* chez les Cucurbitacées, les *Bryonia* et *Sicyos*, offrant des tétrades en A_1 et en A_2, se rangent dans les Proarchétypes par les premières, à côté du *Myosurus* par les secondes.

En dernier lieu, dans la deuxième période, procèdent de l'archétype du *Myosurus*, les Hypéricacées de l'alliance des Guttiférales, les Saxifragacées et les Crassulacées de l'alliance des Rosales. Chez les Hypéricacées, l'*Hypericum perforatum* L. se comporte comme un type irrégulier avec tétrade seconde en A_2 et en C_2. Chez les Élastinacées, avec l'*Elatine Alsinastrum* L., l'élément *m* de la tétrade *seconde* en A_2, produit directement l'hypophyse, tandis que, chez l'*Androsæmum officinale* All., cette partie du corps tire origine de *d*, fille supérieure de *m*.

3° L'archétype du *Geum urbanum* est un troisième exemple. Il est essentiellement caractérisé : 1° par la tétrade en B_2; 2° par la disposition des quadrants en tétraèdre; 3° par la différenciation d'une épiphyse au sommet aux dépens d'un de ces quadrants; 4° par la différenciation, à la

base, d'une hypophyse aux dépens du blastomère *n* ou de l'un de ses descendants; 5° par son mégarchétype II, indice d'une concentration encore imparfaite des potentialités constructives dans la direction du pôle germinatif.

Les plus proches parents de l'archétype se rencontrent dans les Dialypétales, soit Disciflores-Diplostémones (Géraniacées Balsaminacées, Polygalacées), soit Disciflores-Isostémones (Rhamnacées, Ampélidacées, Cnéoracées), soit Caliciflores (Rosacées, Légumineuses) et dans les Gamopétales de l'alliance des Polémoniales (Polémoniacées, Hydrophyllacées, Boragacées)

Chez l'*Erodium cicutarium* L'Hérit. (Géraniacée), les lois du développement sont conformes à celles du *Geum*, avec cette différence toutefois que *n* produit un massif hypophysaire tirant origine de 4 cellules circumaxiales rappelant les 4 quadrants hypophysaires du *Myosurus*.

Chez l'*Impatiens Balfourii* Hook., (Balsaminacée) et chez le *Polygala vulgaris* L. (Polygalacée), il se constitue un massif hypophysaire, au niveau de *n'*, aux dépens de 4 cellules circumaxiales, et, en outre, dans beaucoup de cas, une séparation de 4 quadrants dans un plan horizontal, autre caractère rappelant l'archétype du *Myosurus*.

Chez le *Rahmnus Frangula* L. et le *Ceanothus azureus* Desf., un massif hypophysaire est engendré par des processus analogues aux dépens de *n*. La cloison oblique qui s'établit, chez le *Rhamnus*, dans la cellule *ci*, fait entrer cette espèce dans le cadre des Types irréguliers se rattachant à un Proarchétype. Chez l'*Ampelopsis hederacea* DC. (Ampélidacée) et chez le *Cneorum tricoccon* L. (Cnéoracée) s'observent de même des tétrades en B_1 et en B_2 amenant des variations dans la construction des formes.

Parmi les Rosacées, le *Spiræa Ulmaria* pourrait être substitué à l'archétype, son hypophyse tirant origine directement de la cellule *m*, tandis que chez le *Geum* elle est engendrée par *h* petite-fille de *m*. Chez toutes les espèces herbacées, les caractères embryogéniques sont assez homogènes. Par contre, chez les Rosacées ligneuses, interviennent des variations secondaires consistant dans des différenciations hypophysaires plus ou moins tardives ou dans les diverses directions des cloisons dans *ci*, ce qui entraîne la formation de suspenseurs massifs d'assez grandes dimensions.

Chez les Papilionacées, le *Psoralea bituminosa* L. s'apparente au *Geum* par sa tétrade en B_1 et la participation de l'étage *n* à la construction de la partie hypocotylée et de l'hypophyse, comme cela se produit chez le *Rhamnus Frangula* L.

Chez le *Gilia tricolor* Benth. et le *Polemonium pauciflorum* Wats. (Polémoniacées) la tétrade est parfois en C_2, mais le plus souvent en B_2, suivie, comme chez le *Geum*, de quadrants disposés en tétraèdre et de la différenciation d'une épiphyse au sommet. Mais, à la base, il ne se constitue pas d'hypophyse véritable, *n* donnant *iec*, et *o* la portion médiane de la coiffe. En cela, les deux espèces se comportent comme des sous-archétypes.

— Deux Boragacées, le *Cerinthe minor* L. et l'*Onosma nanum* DC., se relient également à l'archétype du *Geum*. La tétrade est en B_2; l'élément *n* du proembryon octocellulaire produit la moitié inférieure de l'hypocotyle et *o*, fille supérieure de *n'*, une hypophyse véritable. Il en est de même chez l'*Ellisia nyctelea* L. (Hydrophyllacée) avec cette variation toutefois que l'hypophyse peut se développer aux dépens d'une descendante de *o*.

Enfin, dans la deuxième période, correspondant à l'archétype du *Geum*, on rencontre deux Zygophyllacées, le *Tribulus terrestris* L. et le *Zygophyllum Fabago* L., chez lesquelles les lois qui s'appliquent à la cellule apicale sont celles qui s'appliquent à l'œuf chez le *Geum*. La tétrade *seconde* est en B_2: l'élément *n* donne un massif hypophysaire qui procède de 4 cellules circumaxiales pouvant se diviser d'abord par cloisons transversales, à la manière des quadrants hypophysaires du *Myosurus*.

4° Un quatrième exemple de regroupements auxquels préside l'embryogénie peut être emprunté à l'archétype de l'*Hyoscyamus niger*, qui se définit : 1° par la tétrade en C_2; 2° par la disposition des quadrants en deux dyades superposées; 3° par ce qu'il ne se différencie ni cellule épiphysaire ni cellule hypophysaire spéciales; 4° par la formule du mégarchétype V, soit $cb = co + s$.

De nombreuses familles, Gamopétales surtout, se rattachent à cet archétype. Toutes les Solanacées d'abord obéissent fondamentalement aux mêmes lois, avec cependant quelques variations.

Par exemple, la tétrade est parfois en A_2 chez le *Datura Stramonium* L.; le plus souvent en A_2, rarement en C_2 et exceptionnellement en B_2 chez le *Capsicum annum* L. D'autre part, chez les *Nicotiana*, les cloisons transversales dans les cellules intérieures de l'hypocotyle séparent d'emblée les *iec*. De nouveaux termes de variation se trouvent encore franchis quand des parois transversales interviennent dans les octants inférieurs (*Solanum villosum*), dans les octants supérieurs également (*Solanum nigrum*), quand elles partagent non seulement les octants, mais encore leurs deux cellules-mères juxtaposées (*Atropa Belladonna*), lorsque enfin les deux blastomères supérieurs *cc* et *cd* de la tétrade se trouvent eux-mêmes divisés transversalement engendrant quatre cellules superposées. Ces dernières, jointes à celles qui proviennent des segmentations de *m* et de *ci*, arrivent à constituer des filaments de 8, 12, 16 unités (*Solanum sisymbrifolium*), formes proembryonnaires d'aspect singulier, toujours liées à la tétrade en C_2, dont la construction est, tout d'abord, très difficile à interpréter.

Le *Phacelia tanacetifolia* Benth. (Hydrophyllacée) vient se ranger à côté de l'*Hyoscyamus*, par le mode de groupement des *iec*. Le *Polemonium cæruleum*. (Polémoniacée) et le *Nolana prostrata* (Nolanacée) s'écartent, par contre, de l'archétype par la tétrade *troisième* en B_1, ce qui les fait entrer dans le cinquième groupe. L'*Asclepias curassavica* L. offre le plus

souvent, avec une tétrade en C_2, une tétrade en B_2 et, par conséquent, d'autres variations dans la construction du corps, comparables à celles qui s'observent chez la Stramoine. Chez les Rubiacées (*Richardsonia pilosa*, *Diodia Dasycephala*), le développement de l'embryon reproduit exactement celui des *Nicotiana*. Chez les Caprifoliacées, le *Symphoricarpos occidentalis*, le *Leycesteria formosa*. et le *Lonicera biflora* constituent des types irréguliers rappelant les variations qui se produisent chez les *Datura* ou les *Solanum*.

Parmi les Dialypétales, le *Loasa lateritia* Gill. se comporte dans son développement conformément à l'archétype de l'*Hyoscyamus*. Cependant, parfois, il offre, dans la séparation des *iec*, la même particularité que les *Nicotiana*, et diverses irrégularités rappelant certains *Solanum*, avec tétrades secondes en B_1 et C_1, irrégularités qui lui assignent une place dans le cinquième et le septième groupes embryogéniques. Les sous-archétypes du *Papaver Rhœas* L. et du *Rœmeria violacea* Medic., se rattachent à l'archétype de l'*Hyoscyamus*. Leurs formes 2-4-6-12 cellulaires sont semblables à celles des *Nicotiana*, mais la cellule terminale *cc* de la tétrade en C_2 produit uniquement l'épicotyle et la séparation des initiales de l'écorce radiculaire *iec*, aux dépens du blastomère subterminal *cd*, procède selon un mode comparable à celui qui s'observe chez l'*Hyoscyamus*.

Enfin, dans la deuxième période, s'apparentent à l'archétype une Plombagacée l'*Armeria plantaginea* Willd., et quatre Gentianacées-Gentianoïdées, *Erythræa Centaurium* L., *Gentiana asclepiadea* L. *Chlora perfoliata* L et *G. punctata* L.; les variations observées au sujet de ces dernières espèces sont surtout relatives aux nombre des assises d'initiales d'écorce de la tige, à l'extension de l'assise calyptrogène, à la forme et à la dimension des suspenseurs.

Le *Polycarpon tetraphyllum* L. et le *Herniaria glabra* L. (Illécébracées) sont dans leurs processus embryogéniques la réplique exacte, à la deuxième période, des processus caractéristiques des sous-archétypes du *Papaver Rhœas* et du *Rœmeria violacea*.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie de Paris.*)

PROTISTOLOGIE. — *Les organites mucifères et la formation du kyste chez* Ophryoglena mucifera (*Infusoire holotriche*). Note (*) de M. **Pierre-P. Grassé** et Mme **Hélène Mugard.**

Ophryoglena mucifera parcourt un cycle très simple où, jusqu'ici, la conjugaison n'a pas été observée. Pendant sa vie libre, elle s'alimente et s'accroît; cette période correspond au stade végétatif ou trophozoïte.

Le Cilié mange des tissus frais (histiophagie) qu'il prélève sur des animaux blessés (larves d'insectes aquatiques par exemple), ou sur des cadavres, à condition que ceux-ci ne soient pas envahis par des bactéries.

Après ce stade, caractérisé par une augmentation considérable de volume (2 à 3 fois le volume initial), l'animalcule s'enferme dans un kyste muqueux (la paroi du kyste est de nature mucoprotéique). Il devient le *tomonte* et subit alors, sous le kyste, deux divisions successives, donnant ainsi quatre *tomites*.

Puis les tomites sortent du kyste. On les reconnaît à leur forme allongée, à leur cytoplasme limpide montrant une nette striation sous-pelliculaire. Leur nage est particulièrement rapide. Ces individus affamés, s'ils ne trouvent pas les aliments leur convenant, s'enkystent à leur tour (Mugard, 1949) ([1]).

Ainsi, par les particularités de leur cycle, les Ophryoglènes se montrent très favorables à l'étude de l'enkystement.

Le microscope à lumière s'avère incapable de fournir des renseignements précis sur le mécanisme même de ce processus; aussi avons-nous eu recours au microscope électronique.

Dans les tomites sortant du kyste, les cils s'insèrent dans les sillons longitudinaux relativement profonds, délimités par des crêtes ou des plis comprenant une partie moyenne cytoplasmique, recouverte sur ses deux faces par la cuticule de revêtement, à double contour. Dans son tiers, ou moitié supérieure, la zone cytoplasmique moyenne contient de 7 à 13 fibres longitudinales parallèles au bord libre de la crête.

On observe des corps ovoïdes dont le petit bout s'engage sous un pli longitudinal (Pl. I, *fig.* 1 et 2); ils sont pleins de la substance qui deviendra la matière de la paroi kystique : nous les nommerons *poches mucifères*. Des coupes orientées de diverses façons (transversales, longitudinales, obliques voire tangentielles) nous ont à peu près convaincus que ces vésicules sont en même nombre que les cils en certaines régions et en nombre inférieur dans d'autres (région buccale).

Tout en augmentant de volume, les poches se déplacent (passivement sans doute), de telle sorte que leur gros bout se porte vers le fond du sillon ciliaire. Sur une coupe transversale à peu près perpendiculaire à la paroi (Pl. II, *fig.* 3), on observe qu'entre les vésicules successives s'intercalent de volumineuses et longues mitochondries, elles-mêmes perpendiculaires à

la cuticule. La périphérie du tomite doit en partie son aspect strié à la présence de ces mitochondries.

Que l'animacule soit à jeun ou rassasié, il s'enkyste, semble-t-il, de la même manière. Il faut naturellement que dans les deux cas une condition physiologique soit satisfaite, à savoir que les poches mucifères soient pleines de mucus.

Dans l'Ophryoglène sur le point de s'enkyster, les poches mucifères apparaissent gonflées, distendues par leur contenu, et affectent la forme d'une outre ou d'une amphore (Pl. II, *fig.* 4). Ledit contenu très perméable aux électrons se présente, sur les photographies, comme une zone claire, voire très claire.

Lors de la sécrétion, le pôle externe de la poche mucifère se place sur le flanc du sillon ciliaire, à mi-chemin entre le sommet de la crête et le point d'émergence du cil. Avant la vidange, la ligne interne limitant la cuticule s'efface au contact du sommet de la poche. Puis la ligne externe de la cuticule s'estompe à son tour sur la même région. Le mucus s'échappe par le pore ainsi formé et s'épanche à l'extérieur (Pl. III, *fig.* 5). Des images bien nettes montrent que la poche se vide totalement de son contenu (Pl. IV, *fig.* 7). Le cytoplasme qui l'entoure, bien que sans organites contractiles différenciés, exerce sans doute une pression sur la petite outre et en exprime le mucus. Il se peut que la simple tension interne de l'Infusoire suffise à chasser le contenu des poches mucifères, quand le pore est percé.

La substance sécrétée par chaque poche forme une sorte de nuage qui est situé à une certaine distance du Cilié. Puis les masses muqueuses rejetées par les diverses poches se fusionnent et forment la membrane du kyste, qui présente une curieuse structure. Une couche moyenne contient des fibres (sur six assises en général), parallèles à la surface de l'Infusoire, et porte sur ses faces, tant sur l'externe que sur l'interne, une couche de vésicules ou bulles variées de forme, inégales de taille (Pl. IV, *fig* 6).

Après la formation de la membrane kystique, les poches à mucus apparaissent comme de longs bâtonnets cernés par une ligne sombre; leur contenu osmiophile affecte une teinte foncée. Elles reprennent leur position d'avant la sécrétion : leur pôle externe étant engagé dans la base d'une crête bordant un sillon ciliaire.

EXPLICATION DES PLANCHES.

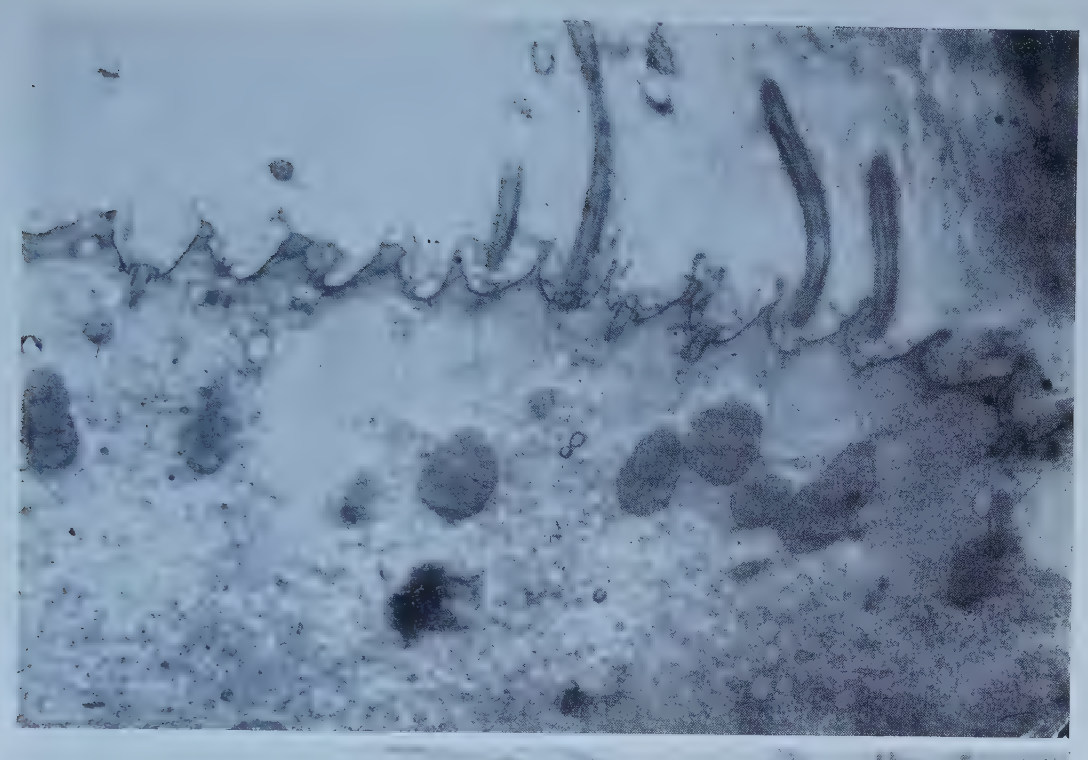
Planche I.

Fig. 1, coupe transversale partielle d'une *Ophryoglena mucifera*, à l'état de trophozoïte, venant de sortir du kyste. Les poches mucifères sont gonflées et claires; elles se placent immédiatement au-dessous des crêtes cuticulaires (G × 15 225). — Fig. 2, même stade (G × 28 000).

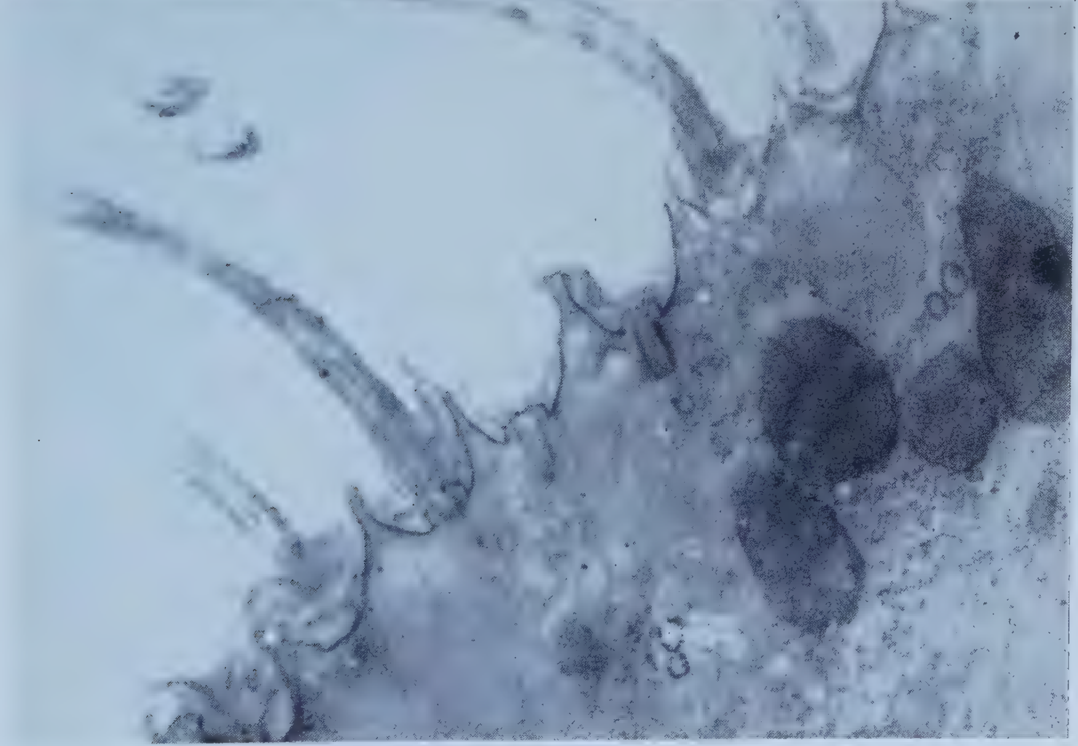
Planche II.

Fig. 3, coupe partielle transversale, même stade que dans les photographies précédentes; observer la disposition des mitochondries, entre les poches mucifères, perpendiculairement à la cuticule (G × 15 225). — Fig. 4, le trophozoïte est en cours d'enkystement, deux poches se vident de leur contenu (G × 15 225).

PLANCHE I.

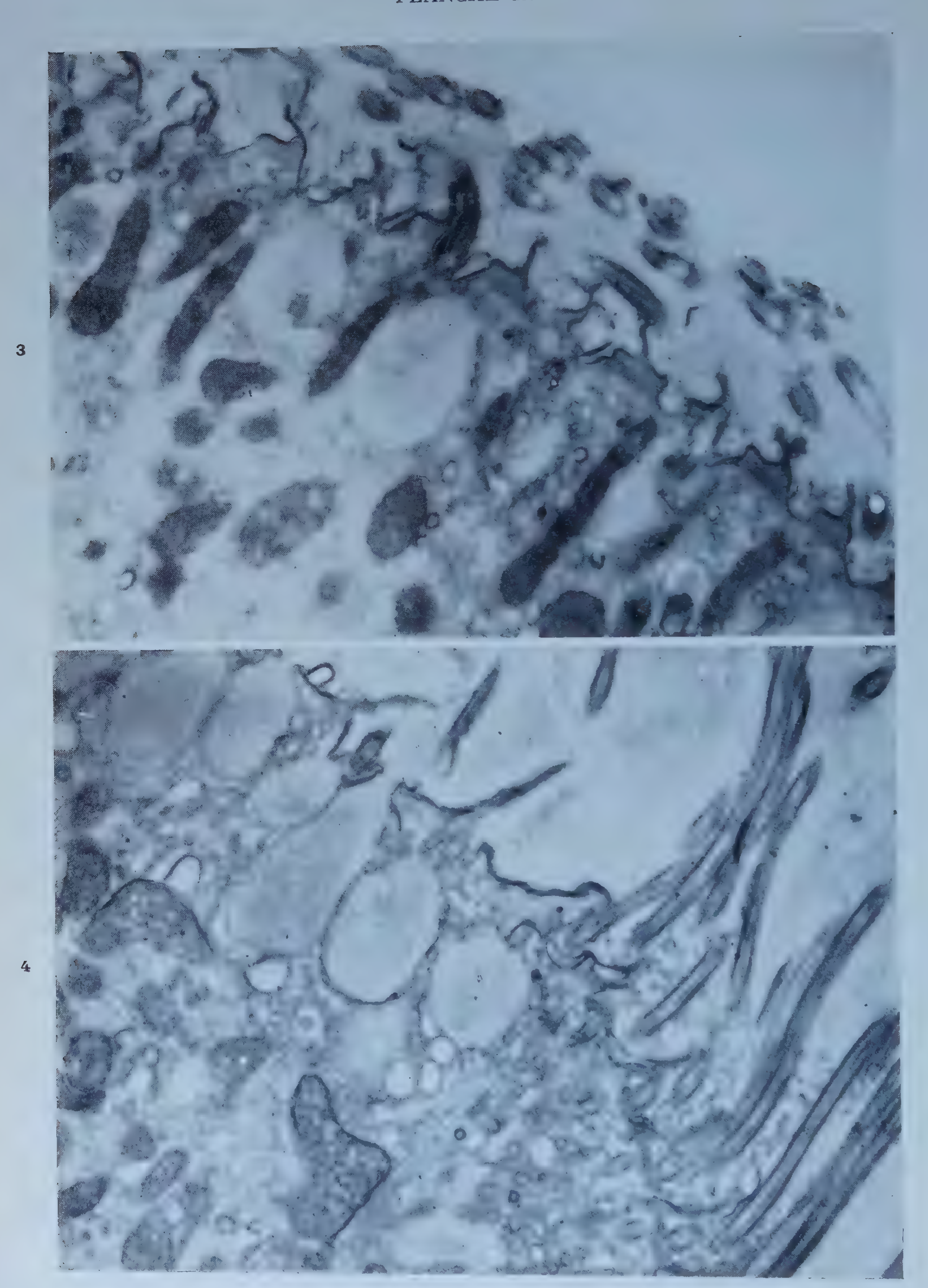


1



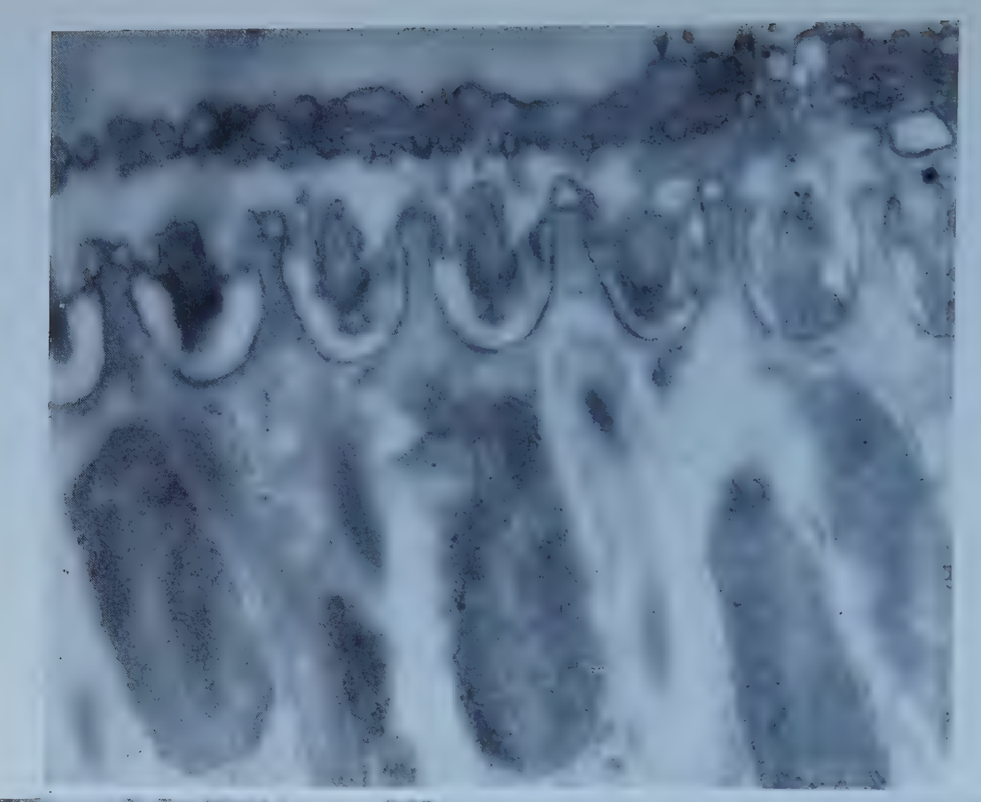
2

PLANCHE II.




5

6



7

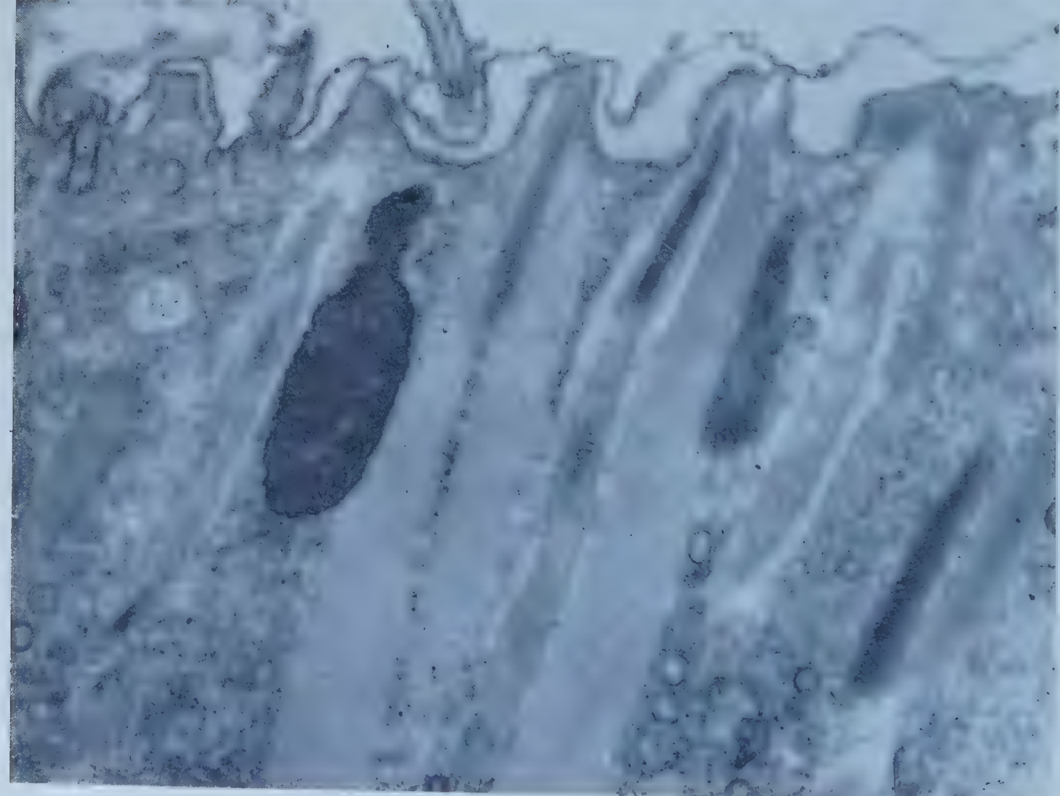


PLANCHE III.

Fig. 5, détail d'une poche mucifère se vidant (G × 42 000).

PLANCHE IV.

Fig. 6, tomonte enkysté; la membrane kystique montre sa structure hétérogène. Les poches vidées, longues, étroites et grisâtres, se remplissent à nouveau; leur paroi paraît être striée. Une des poches, sur la droite, commence à se gonfler et une substance opaque aux électrons occupe sa région centrale (G × 28 875). — Fig. 7, trophonte sous le kyste mais la coupe intéresse une partie de l'*Ophryoglena* différente de celle représentée par la photographie précédente. Les poches à mucus sont toutes longues et peu gonflées; dans l'une d'elles (A), on aperçoit un « axe » osmiophile (G × 21 000).

Dans le tomonte, les poches mucifères conservent le même aspect de bâtonnets osmiophiles qui alternent à peu près régulièrement avec de grosses mitochondries (Pl. IV, *fig.* 6 et 7).

Dans les tomites ayant déjà produit une membrane kystique, les poches mucifères affectent des aspects variés : de la poche vidée réduite à une baguette, à l'outre pleine à craquer d'une substance claire. Entre ces extrêmes s'échelonnent les stades de la mise en charge des poches.

Les bâtonnets mucifères se gonflent et perdent leur osmiophilie; leur axe central est le dernier à devenir clair (Pl. IV, *fig.* 7). C'est, semble-t-il, par une imbibition progressive de sa substance que le bâtonnet mucifère devient une poche pleine de mucus.

On constate que, même sous le kyste, quelques poches rejettent du mucus. Il est possible que la sécrétion muqueuse soit constante, mais discrète en dehors des périodes où se forme la membrane kystique.

Les *Ophryoglena* enkystées, sous certaines excitations, telle l'exposition à une lumière vive, sortent du kyste, mais très peu de temps après la stimulation s'en sécrètent un nouveau. Nous possédons des images représentant des individus se réenkystant dans ces conditions.

Nous nous sommes demandé à quelles formations antérieurement décrites se rapportent les poches à mucus.

Pénard (1922) (2) les a vues chez *Ophryoglena flava* et chez *Ophryoglena tigrina* (6). Il écrit judicieusement à leur propos : « on ne peut leur refuser le nom de trichocystes, mais ils sont de nature cytoplasmique, mous et déformables, peut-être des trichocystes à mucilage... » (p. 149). Il parle encore de trichocystes à mucilage à propos de *Trachelius subtilis*; ces trichocystes se vident sous une excitation mécanique (courant d'eau frappant l'Infusoire) et le mucus rejeté se colore en rose par le carmin. Nous n'avons pas lu que Pénard établisse une liaison entre ces corpuscules et la formation du kyste.

Villeneuve-Brachon (1940) ([illegible]) signale des trichocystes à mucilage chez *Copemetopus subsalsus* et les rapproche des sphérules qui saillent à la surface des *Peritromus* et « éclatent en libérant une mucine »; mais elle ne les confond ni avec les trichocystes vrais, ni avec les trichites. Les images que fournit Villeneuve-Brachon de ces organites ne correspondent

pas exactement aux poches à mucus telles que nous les observons sur les photographies obtenues en microscopie électronique; nous sommes sûrs que les poches à mucus ne se forment pas selon la description que donne cet auteur de la genèse des trichocystes à mucilage chez *Copemetopus subsalsus*; il les voit naître à partir de sphérules endoplasmiques.

Dragesco (1952) ([4]) a, dans une brève note, signalé la présence de « trichocystes mucoïdes » chez divers Ciliés (*Bursaridium pseudobursaria*, *Colpoda cucculus*, *Colpoda* sp., *Tillina magna*, *Bresslania vorax*, *Tetrahymena rostrata*, etc.). Il n'est point sûr que tous ces trichocystes mucoïdes soient les homologues des poches mucifères d'*Ophryoglena*; en effet, chez *Bursaridium* et *Colpoda*, ils sont projetés hors du Cilié sous la forme de gros cylindres. La sécrétion d'*Ophryoglena* est tout autre.

Les trichocystes vrais rejetés par les Infusoires, tels que les a révélés la microscopie électronique (*voir* mise au point de Grimstone, 1961) ([5]) se montrent faits de bandes transversales (disques seraient plus juste), régulièrement espacés de 500-600 Å, alternant avec des bandes ou disques plus épais et parfois moins régulièrement répartis. Cette structure périodique est d'une grande netteté. Aucune similitude ne peut être relevée entre elle et la masse de mucus qui s'épanche des poches.

Toutefois, nous avons observé *à la surface* de poches à mucus de forme allongée des bandes obliques, sombres, très régulièrement parallèles entre elles et séparées par une distance à peu près égale à leur propre épaisseur. Nous ne savons pas si cette structure périodique est de même nature que celle du trichocyste expulsé. C'est peu probable.

Les poches à mucus sont des organites permanents, sans lien génétique apparent avec les blépharoplastes, qui parcourent un cycle lié directement à l'état physiologique de l'Infusoire.

Elles sont distinctes des trichocystes qu'expulsent de nombreuses espèces de Ciliés, et qui sont souvent des organites venimeux. Les poches à mucus s'homologuent, nous semble-t-il, aux trichocystes à mucus de Pénard, mais dans le cas d'*Ophryoglena* le produit de leur sécrétion forme la membrane kystique.

(*) Séance du 26 juin 1961.

([1]) H. Mugard, *Ann. Scient. nat. Zoo. Bio. anim.*, 11e série, 1949, p. 19.

([2]) E. Pénard, *Études sur les Infusoires d'eau douce*, Gearg, Genève, 1922.

([3]) S. Villeneuve-Brachon, *Arch. Zool. exp. et gené.*, 82, 1940, p. 1-180.

([4]) J. Dragesco, *Proceed. Soc. of Protozoologists*, 3, 1952, p. 15.

([5]) A. V. Grimstone, *Biol. Reviews*, 36, 1961, p. 97-150.

([6]) Ces deux espèces en réalité n'en forment qu'une, *O. flava*.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

PHYSIOLOGIE. — *Influence de la castration sur le métabolisme soufré du Rat blanc mâle adulte.*

Note de MM. **Léon Binet** et **Georges Wellers**.

La castration des rats blancs mâles adultes s'accompagne d'une rétention soufrée correspondant à 7,76 mg du soufre pour 1 g d'augmentation du poids corporel contre 3,43 mg chez les témoins normaux. On observe d'autre part une nette diminution du taux du soufre fécal excrété, parallèlement à une augmentation du taux des sulfates libres des urines et une chute des poils nettement plus faible que chez les animaux normaux.

L'influence des glandes endocrines sur le métabolisme du soufre est peu connue. Il nous a paru intéressant d'entreprendre une pareille étude en commençant par la gonadectomie du Rat blanc mâle adulte, cette opération laissant les animaux dans un état général satisfaisant.

Nos recherches ont été effectuées dans les conditions suivantes : les rats mâles de la race Wistar de notre élevage, âgés de 5 à 6 mois et d'un poids de 250 g environ, sont castrés un mois avant le début de l'expérience. Au bout de ce délai chaque animal est placé dans une cage à métabolisme individuelle. On recueille leurs excreta à l'aide d'un dispositif décrit antérieurement (1) et l'on détermine le taux du soufre excrété dans les urines, les fèces et les poils tombés, ainsi que le taux du soufre « neutre », des sulfates conjugués et des sulfates libres des urines. Tous les dosages sont effectués à l'aide d'une microméthode mise au point dans notre laboratoire (2).

Pendant toute la période expérimentale les animaux reçoivent une nourriture synthétique composée d'un mélange de 11 acides aminés, de vitamines, de sels minéraux, de saccharose, d'huile d'arachide et de poudre de papier (3) et où le soufre est apporté sous forme de méthionine et de sulfates.

On détermine d'une part la teneur de ce régime en soufre et d'autre part la quantité de nourriture consommée par chaque animal, ce qui permet de calculer le taux du soufre ingéré. La comparaison entre les quantités de soufre ingéré et celles du soufre total excrété permet d'établir le bilan soufré des animaux. Si la quantité de soufre ingéré est supérieure à celle du soufre excrété, le bilan est positif et atteste une rétention soufrée; si les deux quantités sont égales, le bilan est égal à zéro et montre que les animaux se trouvent en équilibre soufré; enfin, si la quantité de soufre ingéré est inférieure à celle du soufre excrété, le bilan est négatif et prouve qu'il y a une déperdition soufrée.

Les résultats obtenus sur l'ensemble des animaux pendant des périodes expérimentales comprises entre 19 et 28 jours, sont résumés dans le tableau I. Les moyennes ainsi obtenues sont accompagnées de l'erreur statistique calculée d'après la formule $\varepsilon = \tau\sqrt{S^2/n}$ où τ, seuil de signi-

fication 0,05; $S^2 = (x - m)^2/(n - 1)$, variance de distribution; $x - m$, écart de la moyenne; m, moyenne statistique; n, nombre d'observations. Ce tableau reproduit également les résultats obtenus dans les mêmes conditions avec des animaux normaux.

TABLEAU I.

Influence de la castration du Rat sur le métabolisme du soufre.

Animaux		Soufre (mg/j/kg du poids moyen).								
			Excrété							
			Urine							
Nombre.	Gain du poids initial (g/j/kg).	Ingéré.	Total.	« Neutre ».	Sulfates conjugués.	Sulfates libres.	Fèces.	Poils.	Total.	Bilan.
				Animaux normaux.						
4	3,17	107,07 ±3,73	55,30 ±3,27	27,53 ∓2,36	3,98 ±0,94	23,79 ±2,40	37,58 ±2,50	3,30 ±0,95	96,18 ±2,90	+10,89 ±2,69
				Animaux castrés.						
4	3,56	120,68 ±2,26	64,04 ±2,69	25,77 ±2,15	3,77 ±0,45	34,71 ±1,42	28,05 ±1,26	0,96 ±0,61	93,04 ±3,13	+27,64 ±2,27

La comparaison entre les données concernant les témoins et les animaux castrés met en évidence une certaine influence de l'opération sur le métabolisme soufré. La manifestation la plus nette de la castration consiste dans une rétention considérable du soufre, qui se traduit par des bilans soufrés fortement positifs chez les animaux opérés. Une partie de cette rétention est, sans doute, due au fait que les animaux castrés augmentent de poids, ce qui rend, naturellement, le bilan positif. Bien qu'on observe une augmentation de poids sensiblement la même chez les rats témoins que chez les rats castrés, le bilan soufré des animaux opérés est cependant beaucoup plus positif que ceux des témoins. En effet, si l'on calcule la rétention soufrée par 1 g du poids gagné on obtient 3,43 mg du soufre chez les témoins et 7,76 mg chez les animaux castrés, c'est-à-dire près du double.

Cette rétention soufrée est due à deux causes : *a.* une diminution considérable de l'excrétion du soufre fécal, et *b.* une diminution importante de la quantité du soufre éliminé avec les poils c'est-à-dire à une chute des poils nettement diminuée chez les animaux castrés par rapport aux animaux normaux.

Chez les animaux normaux le soufre fécal est assez indépendant de la quantité du soufre consommé ([1]) et d'autre part il est constitué presque exclusivement par le soufre « neutre » ([2]) dont la nature chimique est mal définie. Ainsi, chez les animaux castrés, soit la formation du soufre « neutre » fécal est diminuée, soit l'oxydation de ce soufre en sulfates atteint un degré anormalement fort. Il semble bien que cette deuxième

interprétation soit la bonne, car le taux des sulfates libres urinaires est nettement plus fort chez les animaux opérés que chez les témoins, même si l'on tient compte de la grandeur respective de la consommation du soufre alimentaire.

Quant au soufre des poils dont l'élimination chez les animaux normaux est également assez indépendante du soufre alimentaire, la très nette diminution de cette élimination chez les animaux castrés semble indiquer une relation directe entre la vitesse du renouvellement du pelage chez le Rat mâle et le fonctionnement des gonades.

(1) G. Wellers, *J. Physiol.*, 50, 1958, p. 565.
(2) G. Wellers et J. Chevan, *Revue franç. d'Études Clin. et Biol.* (sous presse).
(3) G. Wellers et J. Chevan, *J. Physiol.*, 51, 1959, p. 723.
(4) G. Wellers, *J. Physiol.*, 51, 1959, p. 999.
(5) G. Wellers, G. Boelle et J. Chevan, *J. Physiol.*, 52, 1960, p. 903.

(*Laboratoire de Physiologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

PHYTOGÉNÉTIQUE. — *Sur un gène contrôlant la taille des chromosomes à la première mitose du pollen.* Note (*) de M. **Abilio Fernandes.**

En étudiant une population de *Narcissus bulbocodium* L., nous avons trouvé un individu dont les grains du pollen nous ont montré, à la première mitose, des anaphases à chromosomes longs normaux et d'autres à chromosomes extrêmement raccourcis. Par le fait que, dans la même anthère, la proportion des deux types de figures était à peu près 1 : 1, nous avons conclu que la taille des chromosomes est dans ce cas contrôlée par une paire de gènes. Les tissus somatiques de la plante montrent, cependant, des chromosomes normaux.

Comme nous l'avons établi ([1]), ([2]), les formes diploïdes de *Narcissus bulbocodium* L. possèdent 14 chromosomes dans les cellules des méristèmes radiculaires et 7 à la première cinèse du pollen. En étudiant une population de cette espèce habitant à Pinheiro de Cima aux environs de Mangualde (Beira Alta), récoltée le 14 mars 1959, nous avons constaté que la plupart des individus étaient normaux, présentant dans les grains de pollen seulement des anaphases à chromosomes longs. Cependant, un individu a été trouvé montrant simultanément, dans la même anthère, des anaphases à chromosomes longs (*fig.* 1 *a*) et d'autres à chromosomes extrêmement raccourcis (*fig.* 1 *b-d*). Le dénombrement des figures de ces deux types nous a amené, dans un total de 67 anaphases, à établir l'existence de 32 à chromosomes longs et 35 à chromosomes courts.

En admettant une ségrégation dans la proportion 1 : 1, nous avons obtenu $\chi^2 = 0{,}13432$, auquel correspond une valeur de P à peu près égale à 0,70. La valeur de χ^2 montre donc un accord étroit avec l'hypothèse formulée, selon laquelle la ségrégation des caractères chromosomes longs-chromosomes courts se fait d'après la proportion 1 : 1.

Dans les grains de pollen à chromosomes longs, les métaphases et les anaphases ont lieu régulièrement, le fuseau occupant une position transversale. La cellule gamétogène se forme du côté moins bombé du grain, tandis que l'autre partie est occupée par la cellule du tube.

Dans les grains de pollen de l'autre type, les chromosomes se présentent très raccourcis et, au commencement de l'anaphase, il semble qu'ils se clivent transversalement (*fig.* 1 *b*). Une observation plus attentive montre, cependant, qu'il s'agit, en réalité, d'une division longitudinale. Quelquefois, les centromères de tous les chromosomes se divisent simultanément et deux groupes de sept chromosomes se séparent vers les pôles. Mais, le plus souvent, les centromères ne se clivent pas au même temps et des irrégularités en résultent, la plus fréquente étant l'apparition de retardataires (*fig.* 1 *c*, *d*) dont le nombre est variable. Parfois, les chromatides provenant de la division des retardataires réussissent à être inclus dans les noyaux-fils, mais d'autres fois cela n'arrive pas. Dans quelques cas, finalement, les chromatides ne se séparent pas.

Dans ces anaphases à chromosomes courts, le fuseau peut avoir une position semblable à celle qu'il occupe dans les grains normaux (*fig.* 1 *b*), mais très fréquemment il se développe selon l'axe longitudinal du grain (*fig.* 1 *c*) ou il possède une position plus ou moins oblique (*fig.* 1 *d*). Quelquefois, il est même courbe. D'autre part, on constate que les fibrilles sont peu marquées (*fig.* 1 *c*, *d*), même dans le matériel conservé longtemps à l'alcool à 70°, après la fixation à l'alcool-acétique.



Fig. 1. — *Narcissus bulbocodium* L. *a*, anaphase à chromosomes normaux dans un grain de pollen; *b*, début de l'anaphase dans un grain à chromosomes raccourcis et à fuseau transversal; *c*, anaphase à fuseau longitudinal montrant un retardataire; *d*, idem à fuseau oblique montrant aussi un retardataire; *e*, anaphase dans un grain diploïde à chromosomes raccourcis; *f*, anaphase à chromosomes normaux dans une cellule de la paroi de l'anthère. (G × 900.)

Dans l'anthère étudiée, nous avons rencontré aussi quelques grains de pollen à 14 chromosomes. Nous avons constaté que, comme dans les grains haploïdes, il y avait dans les divisions de ces grains des figures à chromosomes longs et d'autres à chromosomes raccourcis et que la mitose dans le premier cas découlait normalement, tandis que dans le deuxième des irrégularités semblables à celles décrites ci-dessus avaient lieu (*fig.* 1 *e*).

D'après Darlington (3), le fuseau est engendré par l'action des centromères de tous les chromosomes de la garniture. S'il en est ainsi, le gène apparu chez *Narcissus bulbocodium* agit sur les centromères en les rendant moins actifs, puisque le fuseau présente des irrégularités non seulement en ce qui concerne sa position, mais aussi quant à sa forme et au degré de différenciation des fibrilles.

Nous ne savons pas encore si le gène agit directement sur la spiralisation en la poussant davantage que dans les chromosomes de la division hétérotypique, ou bien si ce haut degré de spiralisation est une conséquence de l'affaiblissement des centromères. En effet, en admettant cet affaiblissement, la différenciation du fuseau serait retardée, ce qui amènerait à ce que les phénomènes de spiralisation puissent se poursuivre pendant plus de temps que dans les cellules normales. Les irrégularités de l'anaphase seraient dues non seulement à la faiblesse des centromères, mais aussi aux fuseaux défectueux.

L'étude de la cinèse dans les cellules des parois des anthères nous a montré qu'elle découle normalement et que les chromosomes sont du type normal (*fig.* 1 *f*). Le gène mis en évidence doit donc être récessif et la plante aura la constitution $c^+ c$.

L'apparition de grains de pollen diploïdes à chromosomes raccourcis semble montrer que le gène est dominant. Cependant, cette supposition ne s'accorde pas avec l'existence de chromosomes longs dans les cellules somatiques, ni avec l'apparition de grains de pollen à 14 chromosomes longs. Les grains de pollen diploïdes à chromosomes raccourcis pourront être engendrés dans une plante à constitution $c^+ c$ au moyen des processus suivants : « crossing-over » entre des chromatides porteurs des gènes c^+ et c dans des cellules-mères dont la division hétérotypique avorte en engendrant des grains de pollen non réduits; formation de grains de pollen non réduits par manque de la deuxième division; et existence de cellules-mères du pollen tétraploïdes.

Bien que la première mitose soit irrégulière, des noyaux de cellules gamétogènes à sept chromosomes doivent quelquefois s'engendrer dans les grains de pollen à chromosomes courts. Ces noyaux sont fonctionnels, puisque, au commencement de cette année, nous avons réussi à trouver à Pinheiro de Cima quatre individus ayant la constitution $c^- c$ dans la population qui a fourni, en 1959, la première plante de ce type.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) A. Fernandes, *Bol. Soc. Brot.*, 2e série, 9, 1934, p. 3-198.

(2) A. Fernandes, *Bol. Soc. Brot.*, 2e série, 22, 1948, p. 119-137.

(3) C. D. Darlington, *Chromosome Botany*, London, 1956.

(*Institut de Botanique de l'Université de Coimbra, Portugal.*)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Observations par microcinématographie en contraste de phase sur le comportement à l'état vivant de leucocytes polynucléaires vis-à-vis de cellules mortes ou en dégénérescence.* Note (*) de MM. **Albert Policard**, **André Collet** et **Jean-Claude Martin** [1].

Dans des exsudats péritonéaux provoqués par injection de particules minérales nocives, les polynucléaires normaux sont attirés par les cellules en dégénérescence mais encore vivantes et prennent temporairement un bref contact avec elles sans jamais y adhérer. Ils ne montrent au contraire ni attraction ni contact avec les cellules définitivement mortes.

L'injection intrapéritonéale chez le Rat d'une suspension en liquide physiologique de particules de quartz très fines (moins de 3 μ) provoque en quelques heures la formation d'un exsudat leucocytaire constitué de polynucléaires et d'histiocytes macrophages. L'examen de cet exsudat à l'état vivant, sans aucun traitement préalable et à 37°, par microcinématographie en contraste de phase, nous a permis de faire des constatations assez curieuses sur le comportement des polynucléaires.

Quinze à vingt heures après l'injection péritonéale de ces particules de quartz (lentement nocives, on le sait, pour les cellules vivantes qui les ont phagocytées), on peut constater dans l'exsudat les éléments suivants : leucocytes renfermant du quartz et totalement morts, sans aucun mouvement appréciable de leur cytoplasma; — leucocytes ayant phagocyté du quartz et en voie de dégénérescence mais présentant encore des mouvements cytoplasmiques, donc encore vivants; — enfin des leucocytes polynucléaires sans quartz et offrant les signes d'une grande activité, en particulier très mobiles.

Ces dernières cellules se déplacent activement dans le milieu. Elles rencontrent et se heurtent aux leucocytes morts et à ceux en dégénérescence, en se comportant vis-à-vis d'eux de façons différentes.

Les cellules en voie de dégénérescence mais encore vivantes semblent attirer les polynucléaires mobiles. Ceux-ci se dirigent vers elles et viennent à leur contact. Ils semblent les palper en quelque sorte, mais sans jamais adhérer à eux. Ils tournent autour des leucocytes en dégénérescence, souvent plusieurs fois puis s'en éloignent. Quand plusieurs polynucléaires se rencontrent autour d'une de ces cellules malades, il se forme autour d'elles un véritable rassemblement de ces leucocytes très actifs. Ce rassemblement est du reste toujours transitoire; il peut persister quelques dizaines de secondes environ, puis se disperse, chaque polynucléaire reprenant sa marche individuelle. Rarement on n'assiste pas à l'éloignement de tous les polynucléaires. Au cours de ce rassemblement, on ne constate jamais d'adhérences de ceux-ci soit avec la cellule malade, soit entre eux. On doit souligner ce fait, constaté cependant à 37°, température optimale pour l'apparition des adhérences [2]

Vis-à-vis des cellules mortes, sans mouvements cytoplasmiques, le comportement des polynucléaires est très différent. Le cadavre cellulaire ne paraît exercer sur eux aucune attraction, aucun tactisme, pas plus positif que négatif. Quand un contact fortuit se produit avec la cellule morte, ce contact cesse immédiatement. Le leucocyte poursuit sa marche sans s'arrêter. Jamais on ne constate autour de ces cellules mortes des rassemblements de polynucléaires comme il s'en produit autour de cellules dégénérées mais encore vivantes.

Ce comportement singulier n'est pas propre aux cellules des exsudats provoqués par le quartz. Nous avons pu l'observer dans les exsudats dus à d'autres particules minérales telles que l'hématite, la cristobalite, le mica, le kieselguhr. On peut le considérer comme général. Toujours les cellules en dégénérescence, mais encore vivantes, attirent les polynucléaires actifs et semblent les retenir quelque temps à leur contact immédiat autour d'elles. Par contre, si la cellule est morte, rien de semblable ne se produit. Il n'y a aucune attraction de polynucléaires, aucun rassemblement de ceux-ci autour du cadavre cellulaire.

Les mécanismes et la signification biologique de ces curieux comportements échappent encore complètement. Toutefois, leur réalité paraît certaine. On doit rapprocher ces observations des expériences de Schär et Meier [4] montrant que seules les cellules leucocytaires légèrement endommagées produisent la stimulation de la migration d'autres leucocytes normaux.

Deux remarques peuvent encore être faites. On peut se demander s'ils ne se relient pas, dans une certaine mesure, à ces phénomènes de « reconnaissance » des cellules entre elles, phénomènes qui semblent à la base des problèmes de l'immunologie générale [3]. D'autre part, sur un point de pathologie cellulaire plus particulier, ils peuvent être rapprochés de ce fait, bien connu en histopathologie pulmonaire, que les cellules à poussières devenues des cadavres enveloppant des particules minérales, ne provoquent pas autour d'elles des appels de polynucléaires, même après des temps très longs, des années parfois.

Nous nous proposons de tenter de préciser les modalités de ces phénomènes et ses conditions.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Monique Duboscq-Capitrel.

(2) A. Moscona, *Nature*, 190, 1961, p. 408.

(3) F. M. Burnet, *New England J. of Med.*, 264, 1961, p. 24.

(4) B. Schär et R. Meier, *Experientia*, 15, 1959, p. 468.

(*Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France, Verneuil-en-Halatte, Oise.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

TOPOLOGIE. — *Sur le nombre des composantes de Tait coupant un contour fermé tracé sur un graphe cubique coloré associé au problème des quatre couleurs.* Note (*) de M. **Léopold Vigneron**, présentée par M. Louis de Broglie.

On établit des relations générales sur la parité du nombre des composantes de Tait coupant une courbe fermée Γ tracée sur un graphe cubique. On établit que les familles de Kempe appartiennent à deux catégories dont les propriétés sont distinctes.

Soit un graphe cubique sans isthme, R, délimitant e régions du plan et ayant par suite $n = 2e - 4$ nœuds. On suppose connue une solution particulière R_1 de la coloration des arêtes de R avec les couleurs α, β, γ, cette solution comprend au total t_1 composantes de Tait. J'ai montré précédemment [1] que si s_1 est la somme des indices de Heawood des nœuds dans R_1, t_1 a la même parité que $n/2 + s_1/4$. Cette parité ne change pas quand on inverse une composante de Tait, elle est donc invariante pour toutes les solutions R_2, R_3, ... qui appartiennent à la même famille de Kempe que R_1 [1].

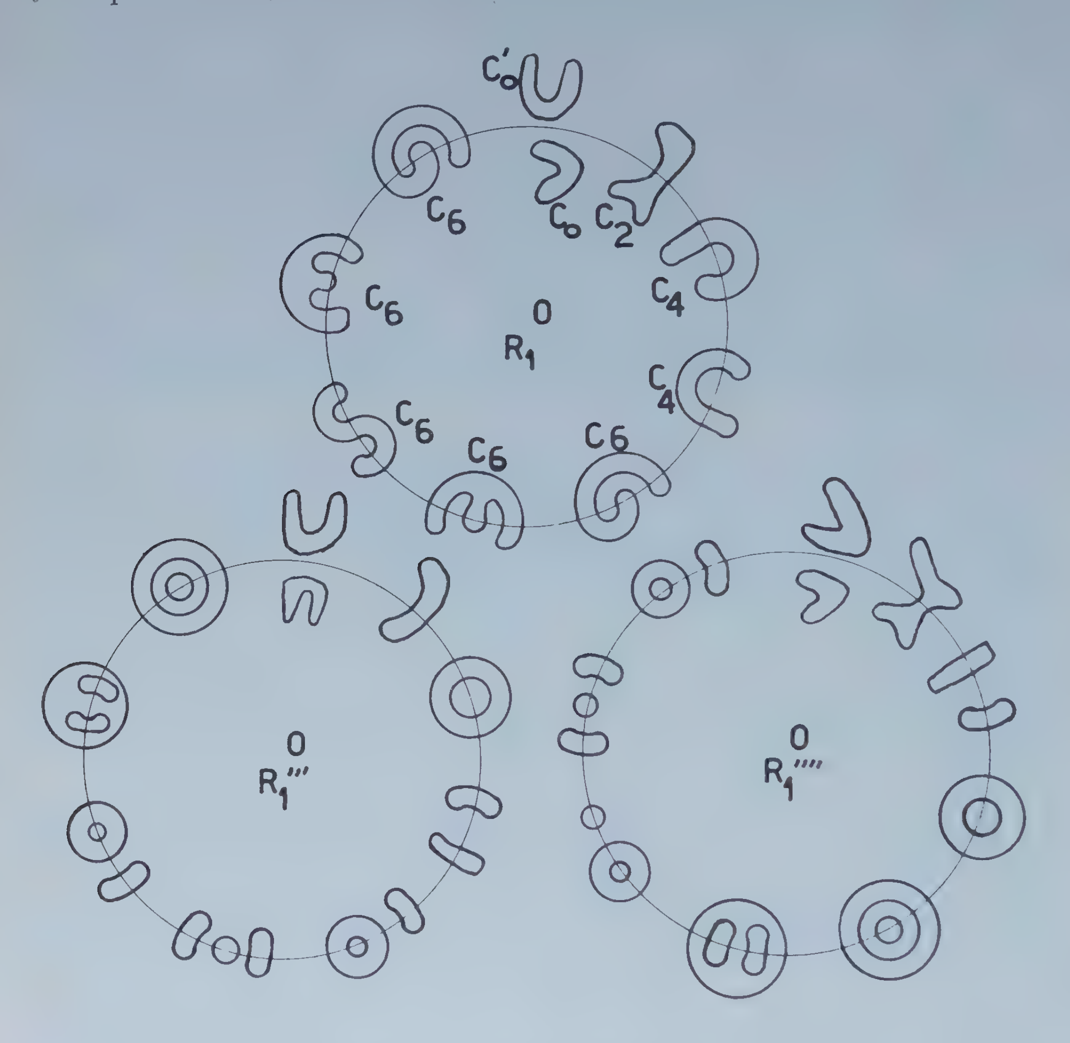
Soit une courbe fermée Γ ayant k nœuds de R en son intérieur. Effaçons l'intérieur de Γ, l'extérieur forme un « graphe ouvert » R'_1, dont les arêtes sont colorées α, β, γ sans collisions.

Par déformation continue de R et Γ ne modifiant pas les positions relatives des éléments des figures, on peut amener Γ à être un cercle de centre O et de rayon 1. Une inversion de pôle O et de puissance 1 transforme R'_1 en un graphe ouvert R''_1 intérieur à Γ. R'_1 et R''_1 se raccordent sur Γ sans discordance de couleur. Leur ensemble est un graphe cubique R'''_1 dont les arêtes ont les couleurs α, β, γ, les trois couleurs étant présentes quel que soit le nœud considéré.

A chaque nœud de R'_1 correspond un nœud de R''_1 dont l'indice de Heawood est inversé. La somme des indices de R'''_1, est donc nulle; comme ce graphe comprend $4e - 8 - 2k$ nœuds on voit que le nombre t'''_1 de ses composantes de Tait a la parité de k [1].

En échangeant les rôles de l'intérieur et de l'extérieur de Γ, on construit de même un graphe coloré R''''_1 dont la somme des indices de Heawood est nulle et ayant $2k$ nœuds. Le nombre t''''_1, de ses composantes de Tait a encore la parité de k.

R_1 comprend λ_0 composantes du genre C_0, intérieures à Γ et ne coupant pas Γ, λ'_0 composantes C'_0 extérieures à Γ et ne coupant pas Γ, λ_2 composantes C_2 coupant deux fois Γ, λ_4 composantes C_4 coupant quatre fois Γ, λ_6 composantes C_6, λ_8 composantes C_8, etc.



La figure montre comment se transforment les composantes de R_1 quand on passe à R'''_1, ou à R''''_1. On a

$$t_1 = \lambda_0 + \lambda'_0 + \lambda_2 + \lambda_4 + \lambda_6 + \lambda_8 + \ldots \qquad \left(\text{parité de } \frac{n}{2} + \frac{s_1}{4}\right),$$

$$t'''_1 = 2\lambda'_0 + \lambda_2 + 2\lambda_4 + 3\lambda_6 + 4\lambda_8 + \ldots \qquad (\text{parité de } k),$$

$$t''''_1 = 2\lambda_0 + \lambda_2 + 2\lambda_4 + 3\lambda_6 + 4\lambda_8 + \ldots \qquad (\text{parité de } k).$$

On en conclut que pour R_1, solution connue de R :

1° $\lambda_0 + \lambda'_0 + \lambda_4 + \lambda_8 + \lambda_{12} + \ldots$ a la parité de $t_1 + k$, c'est-à-dire de $n/2 + s_1/4 + k$;

2° $\lambda_2 + \lambda_6 + \lambda_{10} + \lambda_{14} + \ldots$ a la parité de k.

Une inversion ou une suite d'inversions de composantes de Tait ne modifie pas la parité de t [1]. Les sommes mises en évidence ci-dessus conservent la même parité pour toutes les solutions R_1, R_2, R_3, ... d'une même famille de Kempe.

Il apparaît une différence essentielle entre les familles de Kempe que nous appellerons paires (t_1, t_2, t_3, ... pairs) et les familles de Kempe impaires (t impair). Dans certains cas, toutes les solutions possibles d'un graphe appartiennent à des familles de Kempe de même parité (par exemple, dans le cas du dodécaèdre à faces pentagonales il y a cinq familles de Kempe, toutes impaires, chacune réduite à une solution unique aux permutations α, β, γ près). Dans d'autres cas les solutions appartiennent à des familles de Kempe des deux parités.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) L. Vigneron, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2462.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Représentation intégrale des corps convexes dans* E^n. Note de M. **Marcel Coz**, transmise par M. Georges Bouligand.

Existence et unicité d'une telle représentation. Construction de la solution de l'équation intégrale relative à la représentation dans E^3.

1. Les représentations envisagées sont du type suivant :

$$\varphi(y)=\int_{\Omega_x}|\langle x(t), y\rangle-\mu(t)\varphi(y)|\,df(t). \tag{1}$$

Notations. — Soit t un point courant de Ω_x, sphère unité de E^n, on prend deux vecteurs $x(t)$ et y de E^n, ainsi que leur produit scalaire $\langle x(t), y\rangle$. On désigne par $f(t)$ une mesure croissante sur Ω_x, c'est-à-dire telle que deux parties A et B avec $A\subset B$ donnent toujours $f(A)<f(B)$, et par $\varphi(y)$, la fonction de distance, selon Minkowski, d'un corps convexe.

J'ai montré antérieurement [1] que *la condition nécessaire et suffisante, pour que deux corps convexes représentés par des intégrales* (1) *aient même domaine vectoriel, est que les mesures* $f(t)$ *qui leur correspondent soient égales.* D'ou réduction des mesures des corps « acentrés » à celles des corps « centrés ».

2. Ce paragraphe concerne les seuls corps centrés. L'étude, pour $n=2$, a été faite par M. Bouligand [2]. Soit

$$z=\sum^{m}|\langle x_i, y\rangle|\lambda_i \tag{2}$$

une pyramide dans E^{n+1}. On a les lemmes suivants :

Lemme 1. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que les pyramides* (2) *soient convexes est que tous les* λ_i *soient positifs.*

Lemme 2. — *Si une pyramide convexe centrée est représentable par une somme* (2), *sa représentation est unique. Le système des* λ_i *est un système de Cramer.*

Lemme 3. — *Pour qu'un polytope* Π_n *soit représentable, il faut et il suffit que ses sections par les m hyper-plans* $\langle x_i, y\rangle=0$ *soient des polytopes* Π_{n-1} *représentables aux frontières constituées par des variétés* $(n-p)$ $(p=1, 2, \ldots, n-2)$ *prélevées sur la frontière de* Π_n : Π_n *est défini par ces sections. Pour* $n=2$ *tous les polygones centrés sont représentables. Par récurrence sur* n, Π_n *est donc représentable.*

3. Tout corps convexe centré de classe C^1 peut être approché par des polytopes représentables. Par suite :

Théorème I. — *A tout corps convexe centré* K *de classe* C^1 *correspond une mesure unique croissante, sur la sphère unité, telle qu'on ait l'égalité*

$$\varphi(y)=\int_{\Omega_x}|\langle x(t), y\rangle|\,df(t). \tag{3}$$

THÉORÈME 2. — *Pour que le premier membre de (3) soit une variété de niveau frontière d'un corps convexe de classe 1, il faut et il suffit que $f(t)$ soit croissante.*

Si K est un corps convexe acentré de classe 1, la représentation intégrale est fournie par (1). La fonction $\mu(t)$ désigne alors la distance des hyperplans diamétraux, à partir de l'origine.

Quand K est de classe C^0, on constitue une suite de K de corps convexes extérieurement parallèles à $1/n$ près. La limite supérieure de la suite f_n (croissante avec n) des solutions des équations intégrales (1) est la mesure représentant K.

D'où l'existence et l'unicité de la représentation intégrale dans les cas le plus général.

4. QUELQUES REPRÉSENTATIONS EXPLICITES. — Pour E^2, *voir* [2], § 4. L'équation à résoudre, pour E^3 (cas centré), est

$$(4) \qquad \varphi(\theta', \omega') = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} |\cos\theta\cos\theta' + \sin\theta\sin\theta'\cos(\omega-\omega')| \sin\theta \, dF(\theta, \omega).$$

D'une part, on connaît le développement de $|z|$ par les polynomes de Legendre, soit

$$|z| = \sum (4n+1)(-1)^{n-1} \frac{1.3.5\ldots(2n-3)}{2.4\ldots 2n.(2n+2)} P_{2n}(z) \quad [3].$$

D'autre part, $Y_m(\theta, \omega)$ étant le $m^{\text{ième}}$ harmonique sphérique et δ_{mn} le symbole de Kronecker, on a l'identité [3]

$$\delta_{m,n}\int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\pi} \sin\theta \, Y_m(\theta, \omega) \, P_n(\cos\theta\cos\theta' + \sin\theta\sin\theta'\cos(\omega-\omega'))\, d\theta = \frac{4\pi}{2n+1} Y_n(\theta', \omega').$$

Si l'on développe $\varphi(\theta', \omega')$ suivant ses harmoniques sphériques (coefficients α_n, α_n^m, β_n^m), les coefficients correspondants de $f_1 = (\partial F/\partial\theta)(\partial F/\partial\omega)$ s'obtiennent par les égalités

$$\left.\begin{matrix}\alpha_{2n}\\ \alpha_{2n}^m\\ \beta_{2n}^m\end{matrix}\right\} = (-1)^{n-1} 4\pi \frac{1.3.5\ldots(2n-3)}{2.4\ldots(2n+2)} \left\{\begin{matrix}(a_{2n})_1\\ (a_{2n}^m)_1\\ (b_{2n}^m)_1\end{matrix}\right.$$

La fraction du second membre est de l'ordre $1/n^{5/2}$. D'après un théorème de Jackson [4] si φ est à variation bornée par rapport à θ ainsi que sa dérivée première, supposée existante sauf éventuellement sur un ensemble de mesure nulle, on a $\alpha_n \sim (1/n^{3/2})$. Le même raisonnement fournit, dans les mêmes conditions, la même majoration pour α_n^m, β_n^m.

Les coefficients de F sont d'ordre $1/n$, F croissante (continue sauf au plus sur un ensemble dénombrable) est ainsi déterminée.

(1) M. Coz, *Métriques variationnelles régulières et équations intégrales*; chap. 4_A (sous presse).

(2) G. BOULIGAND, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 345.

(3) W. MAGNUS et F. OBERHETTINGER, *Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen*, p. 71 et 75.

(4) D. JACKSON, *The theory of approximation*, p. 76.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Représentations unitaires de certains produits semi-directs.* Note (*) de M. **Alain Guichardet**, présentée par M. Gaston Julia.

On se propose de déterminer les représentations irréductibles normales et les représentations factorielles de type II_1 de la C*-algèbre de certains produits semi-directs.

1. *Généralités.* — On désigne par G un groupe localement compact séparable, produit semi-direct d'un sous-groupe discret G_0 par un sous-groupe abélien distingué G_1 ; on suppose que la fonction 1 sur G_0 est limite uniforme sur tout compact de fonctions de type positif à supports compacts; il en est alors de même pour G [*cf.* [6]]. On notera (a, b) un élément quelconque de G ($a \in G_0$, $b \in G_1$), 1 et 0 les éléments neutres de G_0 et G_1, A et A_1 les C*-algèbres de G et G_1. Tout élément $x \in A$ est représenté par une application $a \to x_a$ de G_0 dans A_1 ; quand $x \in L^1(G)$, x_a n'est autre que l'application $b \to x(a, b)$.

On notera A^1 la C*-algèbre formée des éléments x de A tels que $x_a = 0$ pour $a \neq 1$. On notera $\mathcal{F}$ l'isomorphisme de A_1 sur $\mathcal{C}_0(\hat{G}_1)$ (algèbre des fonctions continues sur $\hat{G}_1$ tendant vers zéro à l'infini) qui prolonge la transformation de Fourier.

On dira qu'une mesure positive μ sur $\hat{G}_1$ *vérifie la condition* ($\star$) si pour tout $a \in G_0$ ($a \neq 1$) et pour toute partie E μ-mesurable non négligeable de $\hat{G}_1$ il existe une partie μ-mesurable non négligeable $E' \subset E$ telle que $aE' \cap E' = \emptyset$.

Pour la définition des caractères et des représentations factorielles normales [*cf.* [4]]. Signalons à ce propos que le théorème 1 de [4] doit être supprimé et remplacé par :

Corollaire du théorème 3. — *Pour tout groupe* G *localement compact séparable, l'algèbre* $L^1(G)$ *admet un système complet de représentations factorielles normales.*

2. *Représentations irréductibles normales et idéaux primitifs de* A. — Les représentations irréductibles π de G pour lesquelles $\pi(A^1)$ est de rang fini s'obtiennent par la méthode de [5] (p. 131) à partir des trajectoires finies de G_0 dans $\hat{G}_1$; si G_0 est abélien, ce sont toutes les représentations irréductibles de dimensions finies de G.

Soit maintenant T une trajectoire infinie dans $\hat{G}_1$; on définit une représentation irréductible π_T de G dans $L^2(T)$ par la formule

$$(\pi_T(a, b)f)(c) = \langle c, b\rangle f(a^{-1}c);$$

si T est discrète (en tant que sous-espace topologique de $\hat{G}_1$), π_T est normale; la réciproque est vraie si tous les éléments de T ont même stabilisateur

dans G_0; T étant supposée discrète, $\pi_T(A)$ est identique à l'algèbre des opérateurs compacts dans $L^2(T)$ si et seulement si T est fermée.

Si le stabilisateur dans G_0 de tout élément de T est réduit à $\{1\}$, le noyau de π_T dans A est l'ensemble des x pour lesquels $\mathcal{F} x_a$ est nulle sur T pour tout $a \in G_0$; il ne dépend donc que de $F = \overline{T}$ et sera noté I_F. On a en outre le

THÉORÈME 1. — *Supposons que toute mesure positive sur $\hat{G}_1$, quasi invariante par G_0, ergodique et à support infini, vérifie la condition* (★); *alors :*

(i) *l'application* $T \to \pi_T$ *est une bijection de l'ensemble des trajectoires infinies discrètes dans $\hat{G}_1$ sur l'ensemble des classes d'équivalence de représentations irréductibles normales π de A telles que $\pi(A^1)$ soit de rang infini;*

(ii) *l'application* $F \to I_F$ *est une bijection de l'ensemble des adhérences des trajectoires infinies dans $\hat{G}_1$ sur l'ensemble des idéaux primitifs I de A tels que $I \cap A^1$ soit de codimension infinie dans A^1.*

3. *Représentations factorielles de type* II_1 *de* G. — Soit μ une mesure positive, invariante par G_0, ergodique et vérifiant la condition (★), définie sur une partie ouverte invariante O de $\hat{G}_1$; on définit une représentation π_μ de G dans $L^2(G_0) \otimes L^2(O, \mu)$ par la formule

$$(\pi_\mu(a, b) f)(a', c) = \langle c, b \rangle f(a^{-1} a', a^{-1} c),$$

on démontre, en se ramenant à la construction de facteurs exposée dans [1], que π_μ est factorielle et normale et que son caractère λ dans A est donné par

$$\lambda(x) = \mu(\mathcal{F} x_{e_0} | O) \qquad (x \in A, x \geq 0);$$

On a en outre le

THÉORÈME 2. — *Sous la même hypothèse que pour le théorème 1, l'application* $\mu \to \pi_\mu$ *est une bijection de l'ensemble des mesures positives sur $\hat{G}_1$, invariantes, ergodiques, diffuses et normées, sur l'ensemble des classes de quasi-équivalence de représentations factorielles de type* II_1 *de* G.

4. *Exemple.* — Prenons pour G_0 le groupe des entiers, pour G_1 le groupe discret des nombres rationnels dyadiques et pour opération $a.b$ le produit ordinaire $2^a.b$ [cet exemple a déjà été étudié dans [3]]. Dans ce cas A ne contient aucun idéal GCR non nul.

Les méthodes précédentes permettent de déterminer toutes les représentations irréductibles normales et toutes les représentations factorielles de type II_1 de A; A admet notamment :

a. un système complet de représentations irréductibles de dimensions finies;

b. un système complet de représentations irréductibles normales de dimension infinie;

c. une représentation irréductible π pour laquelle $\pi(A)$ est simple et non CCR;

d. une représentation irréductible qui est normale relativement à A, mais non relativement à $\mathcal{K}(G)$ (algèbre des fonctions continues sur G à supports compacts), ce qui montre en particulier que la notion de caractère utilisée ici est plus générale que celle de (2).

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) J. Dixmier, *Les algèbres d'opérateurs dans l'espace hilbertien.*
(2) R. Godement, *Ann. Math.*, 59, 1954, p. 63-85.
(3) A. Guichardet, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1088.
(4) A. Guichardet, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2800.
(5) G. W. Mackey, *Ann. Math.*, 55, 1952, p. 101-139.
(6) O. Takenouchi, *Math. J. Okayama University*, 4, 1954-1955, p. 143-173.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur les hyper-analyses relatives.*
Note (*) de M. **Motokiti Kondô**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Développement d'une hyper-analyse relative $\mathfrak{A}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ et discussion sur les ensembles analytiques de type transfini. [Ceux-ci jouent un rôle important dans une hyper-analyse relative $\mathfrak{A}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$].

19. Pour développer une hyper-analyse relative $\mathfrak{A}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ [1], considérons d'abord la permutabilité des projections. D'après la définition, on a $P^{(\alpha)} P^{(\beta)} E = P^{(\beta)} P^{(\alpha)} E$. Or, pour chaque ensemble E nommable $(P^{(\alpha)}{}_n, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ et des types β, γ tels que $\beta < \gamma \leq \alpha$, s'il existe des ensembles E_1 nommables $(P^{(\alpha)}{}_n, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ tels qu'on ait $CP^{(\beta)} CP^{(\gamma)} E = P^{(\gamma)} CP^{(\beta)} CE_1$, on dit que $\mathfrak{A}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ est *régulière* par rapport au type α.

Théorème 1. — *Supposons que $\mathfrak{A}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}$ soit régulière par rapport au type α. Alors, pour un ensemble* E *nommable* $(P^{(\alpha)n}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, *il existe un ensemble élémentaire* $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ E_1 *et un type β tels qu'on ait $\beta < \alpha$ et* $E = P^{(\alpha)} CP^{(\alpha)} C \ldots CP^{(\alpha)} CP^{(\beta)} E$. *De plus, si α est isolé, on peut choisir le type β tel que $\beta = \alpha - 1$.*

20. Maintenant, nous discutons la recursibilité des fonctionnelles dans $\mathfrak{A}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$. Pour définir les fonctionnelles récursives de type fini. M. S. C. Kleene a considéré les opérations (S.1) — (S.8) [2]. Or, parmi ces opérations, (S.5) et (S.8) sont fondamentales et l'on a le

Théorème 2. — *Supposons que $\mathfrak{A}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ soit régulière par rapport au type α. Alors, si les fonctionnelles* $F(x_1, x_2, \ldots, x_p)$, $G(y, z, x_1, x_2, \ldots, x_p)$ *et* $K(y, z, x_1, x_2, \ldots, x_p)$ *sont définies sur* $\mathfrak{V}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p)$,

$$\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p) \oplus \mathfrak{U}_{\mathfrak{N}_0}(y) \oplus \mathfrak{U}_{\mathfrak{N}^{(0)}}(z) \quad \text{et} \quad \mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p) \oplus \mathfrak{U}_{\mathfrak{N}^{(\alpha+1)}}(y) \oplus \mathfrak{V}_{\mathfrak{N}^{(\alpha)}}(z)$$

respectivement et nommables $(P^{(\alpha+1)n}_n, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, *la fonctionnelle* $H(x_1, x_2, \ldots, x_p, y)$ *telle que*

$$H(x_1, x_2, \ldots, x_p, 0) = F(x_1, x_2, \ldots, x_p),$$

$$H(x_1, x_2, \ldots, x_p, y+1) = G(y, H(x_1, x_2, \ldots, x_p, y), x_1, x_2, \ldots, x_p),$$

et $L(x_1, x_2, \ldots, x_p, y) = (\lambda z\, K(y, z, x_1, x_2, \ldots, x_p), y)$ *sont nommables* $(P^{(\alpha+1)n}_n, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$.

21. Maintenant, nous considérons les applications dont le contre-domaine est contenu dans $\mathfrak{N}^{(\alpha)}$. Soit $F(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ une application définie sur un sous-ensemble D de $\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ et dont le contre-domaine est contenu dans $\mathfrak{N}^{(\alpha)}$. Alors, la fonctionnelle $f(x_1, x_2, \ldots, x_p, z) = (z, F(x_1, x_2, \ldots, x_p))$ où z est une variable sur $\mathfrak{S}^{(\alpha)}$, est appelée la *représentation fonctionnelle* de $F(x_1, x_2, \ldots, x_p)$, et quand elle est élémentaire $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, on dit que $F(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ est *élémentaire* $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$.

Or, étant donnée une fonctionnelle élémentaire $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ $G(y)$ sur $U_{\mathfrak{R}^{(\alpha)}}(y)$, on peut définir une application dont la représentation est

$$h(x_1, x_2, \ldots, x_p, z) = G((z, F(x_1, x_2, \ldots, x_p))).$$

Elle est désignée par $G(F(x_1, x_2, \ldots, x_p))$, c'est-à-dire

$$(z, G(F(x_1, x_2, \ldots, x_p))) = G(z, F(x_1, x_2, \ldots, x_p))).$$

Alors, si $F(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ est élémentaire $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, $G(F(x_1, x_2, \ldots, x_p))$ est aussi élémentaire $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$.

Dès lors, suivant que la représentation fonctionnelle de $F(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ est nommable $(P^{(\beta)n}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ ou bien $(P^{\beta}{}_{n}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ ou bien $(P^{\beta n}_{n}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, on dit que $F(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ est *nommable* $(P^{(\beta)n}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ ou bien $(P^{\beta}{}_{n}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ ou bien $(P^{(\beta)n}_{n}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$.

Par exemple, l'application $\theta(x)$, où x est une variable sur $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$, est nommable $(P^{(0)1}_{1}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, et son contre-domaine est désigné par $\mathfrak{N}^{\alpha}$. Si α est isolé, il est nommable $(P^{\alpha 1}_{1}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ et de plus, si l'on a $\pi_0^{\alpha}(\mathfrak{R}^{\alpha}) = \mathfrak{R}^{\alpha}$, il est l'ensemble de tous les éléments y de $\mathfrak{R}^{\alpha}$ tels qu'on ait $(z, y) \geqq 0$ pour tout élément z de $\mathfrak{S}^{(\alpha)}$.

Puis, étant donné un nombre naturel $p\ (> 1)$, nous considérons une application $f(x) = p^{\theta(x)}$, où x est une variable sur $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$. Comme la fonctionnelle p^z, où z est une variable sur $\mathfrak{N}_0$, est nommable $(P^{(0)2}_{2}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, $f(x)$ est nommable $(P^{(0)2}_{2}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, et son contre-domaine est l'ensemble de tous les éléments p^y, où $y \in \mathfrak{N}^{(\alpha)}$. De plus, en posant $r_{a_1 a_2, \ldots, a_N} = p_1^{a_1} p_2^{a_2} \ldots p_N^{a_N}$, où a_k $(k = 1, 2, \ldots, N)$ sont les éléments de $\mathfrak{N}^{(\alpha)}$ et p_k $(k = 1, 2, \ldots)$ sont les nombres premiers ordonnés par ordre de grandeur, nous désignons par $H^{(\alpha)}$ l'ensemble de ces éléments. On l'appelle l'*ensemble ramifié* du type α, et nommable $(P^{(\alpha)1}_{1}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, si α est isolé.

L'ensemble de toutes les applications nommables $(P^{\beta}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, définies sur $\mathfrak{N}$ et dont le contre-domaine est contenu dans $\mathfrak{R}^{\alpha}$, est désigné par $\mathfrak{B}^{\alpha}$ et appelé l'*espace de Baire du type* α.

22. Nous pouvons discuter la dénomination des êtres nommables en nous servant des fonctionnelles. M. K. Gödel a défini les noms des êtres mathématiques, définis de façon précise en employant les nombres naturels. Or, pour les êtres nommables dans une hyper-analyse relative, la dénomination par les nombres naturels n'est pas suffisante, puisque la puissance des êtres nommables est non dénombrable en général et les fonctionnelles définies sur $\mathfrak{S}_0^{(\alpha)}$, et qui sont non négatives sur son domaine, répondent à la question. En effet, suivant l'idée de M. K. Gödel, prenons les éléments $(2n + 1)^{(\alpha)}$ $(n = 1, 2, \ldots, 13)$ comme le nom de $+$, $-$, $.$, $(\ \ )$, $\mathfrak{M}$, $\cup$, $\cap$, C, P, $\circ$, $'$, 0, x respectivement. Alors, on peut définir le nom $g^{(\alpha)}(X)$ d'un être X nommable ordinairement suivant son idée. Par exemple, pour deux hyper-polynomes $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ F_k $(k = 1, 2)$, si ses noms $g^{(\alpha)}(F_k)$ $(k = 1, 2)$ sont donnés, on a $g^{(\alpha)}(F_1 + F_2) = 2^{5^{(\alpha)}} 3^{g^{(\alpha)}(F_1)} 5^{g^{(\alpha)}(F_2)}$. Dès lors, $g^{(\alpha)}(X)$ est appelé l'*indice fonctionnel* de X de type α.

23. Considérons ensuite les ensembles analytiques de type transfini. Étant donné un sous-ensemble E de $\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p) \oplus \mathfrak{U}_{H(\alpha)}(y)$, posons $E_{a_1 a_2, \ldots, a_k} = E^{(r_{a_1 a_2, \ldots, a_k})}(r_{a_1 a_2, \ldots, a_k} \in H^{(\alpha)})$. Alors, on a un système de $E_{a_1 a_2, \ldots, a_k}$, c'est-à-dire, $\{ E_{a_1 a_2, \ldots, a_k} \}$ $(a_j \in \mathfrak{N}^{(\alpha)})$ $(j = 1, 2, \ldots, k)$. Il est appelé système de *Souslin* d'ensembles et quand E est nommable $(P^{(\beta)n}_{n}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, il est appelé *nommable* $(P^{(\beta)n}_{n}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$.

Maintenant, pour un élément f de $\mathfrak{B}^{(\alpha)}$, posons $E_f = \bigcap_{k=1}^{\infty} E\, a_1, a_2, \ldots, a_k$, où $a_k = f(k)$ $(k = 1, 2, \ldots)$, et encore, $\Phi_{A}^{(\alpha)}(E) = \bigcup_{f \in \mathfrak{B}^{\alpha}} E_f$. Le *noyau* d'un système de Souslin $\{ E_{a_1 a_2, \ldots, a_k} \}$ $(a_j \in \mathfrak{N}^{(\alpha)}, j = 1, 2, \ldots, k)$ est l'ensemble ainsi défini et quand un ensemble est un noyau d'un système de Souslin qui est nommable $(P^{(\beta)n}_{n}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, où $\beta < \alpha$ il est appelé *ensemble analytique* de type α. Φ_{A}^{α} est appelée l'*opération de Souslin* de type α. Dès lors, on a le

THÉORÈME 2. — *Pour un ensemble* E *nommable* $(P^{(\beta)}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ *de* $\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p) \oplus \mathfrak{U}_{H(\alpha)}(y_1, y_2)$, *où* $\beta < \alpha$, *il existe un ensemble* G *nommable* $(P^{(\beta')}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ *de* $\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p) \oplus U_{H(\alpha)}(y)$, *où* $\beta' < \alpha$, *tel qu'on ait* $\Phi_{A}^{(\alpha)}\Phi_{A}^{(\alpha)}(E) = \Phi_{A}^{(\alpha)}(G)$.

24. Or, en désignant par $I^{(\alpha)}_{a_1 a_2, \ldots, a_k}$ l'ensemble de tous les éléments f de $\mathfrak{B}^{(\alpha)}$ tels qu'on ait $f(j) = a_j$ $(j = 1, 2, \ldots, k)$, posons

$$G_k = \bigcup_{a_1 a_2 \ldots a_k} E_{a_1 a_2, \ldots, a_k} \oplus I^{(\alpha)}_{a_1 a_2, \ldots, a_k} \text{ et } G = \bigcap_{k=1}^{\infty} G_k.$$

Dès lors, on a $\Phi_{A}^{\alpha}(E) = P(\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p), G)$, d'où

THÉORÈME 3. — *Si le type* α *est isolé, tout ensemble analytique de type* α *est nommable* $(P^{(\alpha)1}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ *et inversement.*

25. Tout ensemble nommable $(P^{(\alpha)n}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ ou bien $(P^{(\alpha)}_{n}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ peut être appelé *ensemble projectif* de la classe P^n ou bien P_n et du type α. Dès lors, un ensemble analytique du type α, où α est isolé, est projectif de la classe P' et inversement.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3711.

(2) *Trans. Amer. Math. Soc.*, 91, 1959.

(*Mathematical Institute, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Tokyo, Japon.*)

GÉOMÉTRIE. — *Sur un opérateur intégral transformant en lui-même l'espace harmonique.* Note (*) de M. **Paul Vincensini**, présentée par M. Paul Montel.

Par des considérations géométriques l'auteur établit l'existence d'un opérateur intégral transformant en lui-même l'espace harmonique et intervenant dans des recherches en cours sur la géométrie des surfaces harmoniques.

1. Dans une étude en cours sur la géométrie des surfaces harmoniques, j'ai été amené à introduire un opérateur intégral Ω, défini dans l'espace $\mathcal{H}$ des fonctions harmoniques, transformant $\mathcal{H}$ en lui-même et jouissant de propriétés d'invariance remarquables vis-à-vis de certaines figures envisagées dans $\mathcal{H}$. Je me propose, dans cette Note, d'indiquer les considérations géométriques qui m'ont conduit à la construction de l'opérateur Ω et d'en signaler quelques propriétés.

S étant une surface harmonique rapportée à un repère orthonormé $Oxyz$, définie par une fonction harmonique $z = z(x, y)$ [solution réelle de l'équation de Laplace $(\partial^2 z/\partial x^2) + (\partial^2 z/\partial y^2) = r + t = 0$], on sait que les projections orthogonales des asymptotiques de S sur le plan xOy (plan de base de S) forment un réseau orthogonal isotherme, tout réseau orthogonal isotherme du plan xOy étant d'ailleurs la projection des asymptotiques de ∞^2 surfaces harmoniques, obtenues (à une translation parallèle à Oz près) en ajoutant aux ordonnées de l'une quelconque d'entre elles celles d'un plan arbitraire issu de l'origine.

On sait également que tout réseau orthogonal isotherme du plan xOy peut être regardé comme la projection du réseau (*de niveau*) formé, sur une surface harmonique (et aussi sur sa conjuguée), par les lignes de niveau relatives au plan xOy et leurs trajectoires orthogonales.

De là résulte qu'il est possible d'associer les surfaces harmoniques par couples [S, Σ] de même plan de base (S pouvant être choisie arbitrairement dans un ensemble ∞^2 et Σ étant l'une ou l'autre de deux surfaces harmoniques conjuguées), de façon que, par projection cylindrique perpendiculaire au plan de base, le réseau asymptotique de l'une des deux surfaces d'un même couple, soit S, se transforme en le réseau de niveau de Σ.

2. On détermine $\Sigma(z_1)$ connaissant $S(z)$ en exprimant que l'équation différentielle des lignes de niveau de Σ $[(\partial z_1/\partial x)\, dx + (\partial z_1/\partial y)\, dy = 0]$ est celle de l'une des deux familles d'asymptotiques de S. On obtient alors pour z_1 l'équation

$$\left(\frac{\partial z_1}{\partial y}\right)^2 - 2\frac{s}{r}\frac{\partial z_1}{\partial x}\frac{\partial z_1}{\partial y} - \left(\frac{\partial z_1}{\partial x}\right)^2 = 0, \quad \left(r = \frac{\partial^2 z}{\partial x^2},\ s = \frac{\partial^2 z}{\partial x\, \partial y}\right),$$

et un procédé géométrique d'intégration, basé sur l'analyticité de la fonction s/r, montre qu'à la conjugaison près, la fonction analytique z_1 déterminant Σ est définie par

$$z_1 = \Omega(z) = \frac{1}{\sqrt{2}} \int \sqrt{\sqrt{\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\right)^2 + \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x\,\partial y}\right)^2} - \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x\,\partial y}\right)^2}\, dx$$
$$+ \sqrt{\sqrt{\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\right)^2 + \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x\,\partial y}\right)^2} + \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x\,\partial y}\right)^2}\, dy.$$

Ω est un opérateur *défini dans l'espace harmonique* $\mathcal{H}$, transformant les éléments z de $\mathcal{H}$ en de nouveaux éléments z_1, et dont l'application répétée donne, à partir d'une fonction harmonique déterminée z, une suite en général infinie de fonctions harmoniques distinctes.

3. Parmi les figures de $\mathcal{H}$ à comportement remarquable vis-à-vis de la transformation Ω, il y a lieu de signaler les *cycles*, ensembles de ∞^1 fonctions harmoniques z_α définies à partir de deux fonctions harmoniques conjuguées z et z' par $z_\alpha = z \cos\alpha + z' \sin\alpha$, qui jouent un rôle important dans la géométrie des surfaces harmoniques (1).

L'opérateur Ω transforme les cycles en cycles, et (le cas banal des cycles issus des fonctions linéaires $z = ax + by + c$ étant écartés) un cycle $\mathcal{C}$ et son transformé $\mathcal{C}' = \Omega\mathcal{C}$ sont distincts et non sécants, exception faite pour les cycles issus des hélicoïdes minima réglés $[z = a \operatorname{arctg}(y/x)]$ que l'opération Ω laisse invariants, chaque fonction z_α du cycle étant transformée en la fonction harmonique conjuguée $z_{\alpha+(\pi/2)}$.

(*) Séance du 26 juin 1961.
(1) P. Vincensini, *Bull. Sc. math.*, 2e série, 78, 1944, p. 60-72.

MÉCANIQUE. — *Sur les conditions pour que les parties réelles des racines d'un polynome à coefficients réels soient négatives.* Note de M. **Robert Meynieux**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. Rappel des conditions de stabilité, où interviennent les parties paire et impaire du polynome. — 2. Forme de ces conditions quand l'une des deux parties est donnée. — 3. Linéarité de ces conditions; domaine de stabilité; point de vue dual. — 4. En utilisant l'homogénéité, on obtient pour domaine de stabilité l'intérieur d'un simplexe. — 5. Double décomposition du déterminant critique de Hurwitz.

1. E. J. Routh (1) a donné diverses formes aux conditions nécessaires et suffisantes (dites conditions de *stabilité*, eu égard à l'interprétation de ce problème en Mécanique et en Électricité) auxquelles doit satisfaire un polynome f de degré n à une indéterminée, à coefficients réels, pour que les parties réelles de ses n racines soient strictement négatives : un tel polynome est appelé (2) polynome de Hurwitz (3).

Posons $f(z) = h(z^2) + z\,g(z^2) = \sum a_i z^{n-i}$, où h est un polynome de degré m, et g un polynome de degré m (si $n = 2m + 1$) ou $m - 1$ (si $n = 2m$). Nous dirons (4) que h et g forment un *couple positif* de polynomes si : 1° leurs racines $u_1, \ldots, u_m$ et $u'_1, \ldots, u'_{m-1}$ (et u'_m pour n impair) sont toutes réelles et strictement négatives; 2° on a $u_i > u'_i$, et $u'_i > u_{i+1}$, chaque fois qu'une telle inégalité a une signification; 3° h et g ont même signe pour les valeurs positives de la variable. Alors (4), pour que f soit un polynome de Hurwitz, il faut et il suffit que les polynomes h et g forment un couple positif (5), (6).

2. Nous transformons la condition en nous donnant arbitrairement le polynome h ou g (à coefficients réels), assujetti seulement à avoir toutes ses racines strictement négatives, et écrivant à quelles conditions doit alors satisfaire l'autre polynome g ou h (elles dépendent effectivement du polynome donné pour $n > 2$), que nous considérerons comme élément d'un espace vectoriel E′, de dimension $m' + 1 = n - m$ (m' = degré de g), ou E, de dimension $m + 1$; autrement dit on détermine alors dans cet espace le *domaine de stabilité* (7).

Voici les conditions dans E′ (h donné) : $(-1)^{i-1}\,g(u_i)$ (pour chaque racine u_i de h) et (si n est impair) a_0 doivent avoir même signe que les coefficients de h.

Et dans E (g donné) : a_n, $(-1)^i\,h(u'_i)$ (pour chaque racine u'_i de g) et (si n est pair) a_0 doivent avoir même signe que les coefficients de g.

3. On a dans chaque cas à rendre positives, dans E′ ou E, $m' + 1$ ou $m + 1$ *formes linéaires indépendantes*, qui constituent une *base de l'espace dual*. Le domaine de stabilité est donc l'*intérieur d'un angle polyèdre convexe saillant à $m' + 1$ ou $m + 1$ faces hyperplanes*, c'est-à-dire le lieu des combinaisons linéaires, à coefficients réels strictement positifs arbitraires,

de $m'+1$ ou $m+1$ éléments indépendants de E′ ou E. On est ainsi conduit à énoncer les conditions sous la nouvelle forme suivante, où u désigne une indéterminée :

Pour h donné, $g(u)/h(u)$ doit être combinaison linéaire, à coefficients constants strictement positifs, des m fractions $(u-u_i)^{-1}$, et (si n est impair) de 1. Pour g donné, $h(u)/u\,g(u)$ doit être combinaison linéaire, à coefficients constants strictement positifs, des m' fractions $(u-u'_i)^{-1}$, de u^{-1}, et (si n est pair) de 1. [Conditions nécessaires (4) et suffisantes.]

4. Soit φ une forme linéaire définie dans E′ ou E, et qui reste strictement positive, non seulement dans le domaine ci-dessus, mais aussi (dans un but pratique) sur sa frontière, à l'exception bien entendu de l'origine (où elle s'annule). En vertu de l'homogénéité, on pourra, à la place de g ou h, considérer $g/\varphi(g)$ ou $h/\varphi(h)$; le nouveau domaine de stabilité est alors *l'intérieur d'un simplexe*, dans un espace de dimension m' ou m. Par exemple, si h est donné, on pourra toujours prendre $\varphi(g)=a_{n-1}$ ou $-a_{n-1}$, suivant le signe de a_n, ou encore $\pm a_1$ pour n pair. Si g est donné et n impair, on pourra prendre $\varphi(h)=a_1$ ou $-a_1$, suivant le signe de a_0.

5. Soient B le coefficient du terme de plus haut degré de g, A celui de h. Le ***résultant*** R de h et g se définit classiquement ainsi :

$$R = A^{m'}B^{m}\prod(u_i-u'_j) = A^{m'}\prod_{i=1}^{m} g(u_i) = (-1)^{mm'}B^{m}\prod_{j=1}^{m'} h(u'_j),$$

où le premier $\prod$ s'étend aux mm' facteurs $u_i-u'_j$.

En exprimant R sous forme d'un déterminant de Sylvester, on a $R=(-1)^{m(m-1)/2}\Delta$, où Δ est le déterminant de la matrice carrée d'ordre $m+m'=n-1$ dont l'élément de rangs i, j $(1\leq i\leq n-1,\ 1\leq j\leq n-1)$ est a_{2i-j} (en posant $a_p=0$ pour $p<0$ et pour $p>n$) : c'est le *déterminant critique* de Hurwitz (3).

On voit que, h ou g étant donné, R et Δ sont, dans E′ ou E, des *produits de formes linéaires*, qui s'annulent sur celles des faces de l'angle polyèdre du n° 3 qui dépendent effectivement de h ou g (donc, *double décomposition*). La décomposition a été trouvée dans des cas particuliers par L. Couffignal (8) (pour $n\leq 8$, sans que les facteurs soient précisés) et W. J. Duncan (9) ($n=6$).

Rappelons à ce propos la formule d'Orlando (10) :

$$\Delta = a_0^{n-1}\prod_{i<j}(-z_i-z_j).$$

où le produit $\prod$ est étendu aux $n(n-1)/2$ combinaisons de racines distinctes z_i, z_j de f ; cette décomposition, bien que tout à fait distincte des précédentes, n'est cependant pas sans lien avec elles.

Des applications des résultats ci-dessus paraîtront dans une prochaine publication.

(1) E. J. ROUTH, *A treatise on the stability of a given state of motion*, London, 1877; id., *The advanced part of a treatise on the dynamics of a system of rigid bodies*, 2, London, 1892.
(2) F. R. GANTMACHER, *Matrizenrechnung*, 2, Berlin, 1959, chap. 15 (exposé et références); *cf*. p. 172.
(3) A. HURWITZ, *Math. Ann.*, 46, 1895, p. 273-284.
(4) *Cf*. (2), p. 201-202.
(5) Exposé dans A. TALBOT, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 56, 1960, p. 132-147.
(6) Démonstration de H. Cartan, avec énoncé un peu différent, dans Y. ROCARD, *Revue Scientifique*, 80, 1942, p. 256.
(7) *Cf*. (2), p. 206.
(8) L. COUFFIGNAL, *Revue Scientifique*, 83, 1945, p. 195-210.
(9) W. J. DUNCAN, *J. Roy. Aéron. Soc.*, 58, 1954, p. 431-433.
(10) L. ORLANDO, *Math. Ann.*, 71, 1912, p. 233-245.

(*Institut Blaise Pascal, bâtiment H. Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur la réponse optique d'un vernis photoextensométrique.* Note (*) de M. **Jean Sapaly**, présentée par M. Joseph Pérès.

Une précédente Note [1] signalait une méthode de mesure des biréfringences dans laquelle un analyseur tournant avec une vitesse angulaire α laisse passer une intensité lumineuse $I' = \sin^2(\alpha t - \pi\Delta/\lambda)$. Une bascule d'Ecclès-Jordan donne le déphasage $\pi\Delta/\lambda$ par comparaison des instants du passage de I' par sa valeur moyenne avec les instants des tops d'un train de référence piloté par l'analyseur tournant.

Nous avons utilisé notre appareillage à la mesure de la différence $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ des allongements principaux d'une bague d'araldite adhérente à la surface d'un arbre sollicité en torsion à l'aide de poids P accrochés à l'extrémité d'un bras de levier L.

Nous avons constaté les phénomènes suivants :

1° Dès qu'on accroche un poids P, c'est-à-dire à l'instant où l'on impose une déformation $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ à la surface de l'arbre, le courant moyen I de la bascule, c'est-à-dire encore la biréfringence, prend une certaine valeur instantanée maximale puis décroît lentement de quelques centièmes pour se stabiliser au bout de quelques minutes; de même, à la décharge, I prend une valeur instantanée minimale puis croît lentement pour revenir en quelques minutes à sa valeur initiale (*fig.* 1).

2° *Pour une épaisseur donnée du vernis photoextensométrique*, la différence entre la valeur instantanée et la valeur finale de I croît avec la différence des allongements principaux; il en est de même du temps nécessaire à la relaxation.

3° Si nous portons sur un même graphique (*fig.* 2) les points correspondant aux valeurs instantanées I_i et finales I_f en fonction de P ou de $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$, nous obtenons deux droites d'étalonnage concourantes à l'origine, et dont les pentes présentent une différence relative de l'ordre de 5 %.

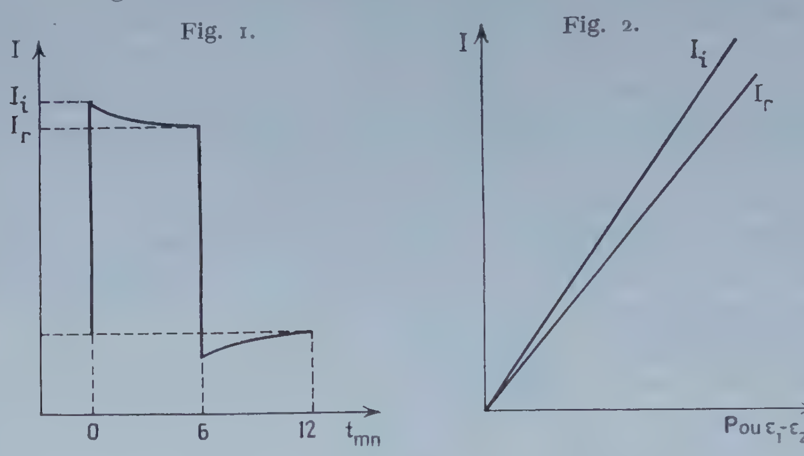
4° Une série de mesures analogues sur des bagues d'épaisseurs différentes nous a permis de constater un phénomène d'allure identique mais *pratiquement de même ampleur.*

Ainsi la biréfringence des substances photoextensométriques présente un phénomène de relaxation tout à fait analogue à celui que présente la contrainte à déformation imposée dans un solide viscoélastique, résultat à prévoir en raison de la constitution de ces substances.

Ajoutons que des mesures effectuées à la surface de la pièce en étude et à la surface du vernis à l'aide de jauges à fil résistant ont montré que la différence des allongements principaux est la même quelle que soit l'épaisseur du vernis entre 0,5 et 3 mm.

La couche d'araldite se comporte donc comme un modèle photoélastique qui serait soumis, dans toute son épaisseur, aux mêmes déformations que la surface de la pièce en étude et posséderait le même nombre de

Poisson. D'autre part le vernis est, en réalité, son propre dynamomètre. Il ne peut donc servir d'extensomètre pour la pièce à laquelle il adhère que si la biréfringence instantanée et la biréfringence « relaxée » sont proportionnelles à la différence des allongements principaux; or c'est ce qui résulte de la figure 2.



La courbe de la figure 1 peut se représenter par l'équation

$$I(t) = I_r(1 + a\,e^{-bt}),$$

avec une précision de quelques centièmes. La théorie classique de Boltzman sur les déformations retardées montre alors qu'à la déformation imposée

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0(1 + \rho \sin \omega t),$$

le vernis fournit la réponse

$$I(t) = K\varepsilon_0[1 + \rho A \sin(\omega t + \varphi)]$$

avec, *a* et *b* étant petits dans le cas du vernis utilisé,

$$A = 1 - a, \qquad \operatorname{tg} \varphi = \frac{ab}{\omega}.$$

La formule $\Delta = 2\,C_\varepsilon\, e(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ reste donc valable à condition d'y introduire, suivant le cas étudié, la valeur de C_ε correspondant aux valeurs instantanées ou relaxées de la biréfringence.

En régime périodique, la biréfringence traduira les variations de $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ avec une modification d'amplitude (de l'ordre de 5 % dans le cas du vernis utilisé) et une modification de phase, cette dernière étant négligeable dès que la fréquence dépasse 1 Hz : c'est ce que nous avons vérifié expérimentalement.

Dans ces conditions, il nous semble possible d'affirmer que la méthode du vernis photoextensométrique pourra fournir d'excellents résultats moyennant certaines précautions et des recherches plus approfondies sur la relation biréfringence-allongement des substances utilisées comme vernis.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 287.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur l'écoulement turbulent des fluides.* Note (*) de M. **Jean Gosse**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans la description de l'écoulement turbulent bidimensionnel et permanent en moyenne d'un fluide incompressible, la contrainte tangentielle que ce dernier exerce sur une surface fictive normale à la direction Oy, du fait de la turbulence macroscopique, est posée égale à

$$\tau_t = \rho \nu_t \frac{du}{dy}.$$

La signification du coefficient de viscosité par turbulence ν_t (eddy viscosity en anglais) est difficilement perceptible si bien que l'équation précédente nécessite une longue justification. On admettra ici la validité de l'écriture et l'on montrera que dans un champ non uniforme de turbulence, ν_t est une fonction de point qui est liée à l'intensité de turbulence.

L'anémomètre à fil chaud permet l'étude locale de l'écoulement à l'échelle des tourbillons et entre autres renseignements il fournit la valeur de la moyenne quadratique $\bar{v}'^2$ de la vitesse d'agitation de ces tourbillons selon la direction des y. Laufer [1] a déterminé expérimentalement la variation du rapport $J = \sqrt{\overline{v'^2}}/u_*$ (u_*, vitesse de frottement) dans la section droite d'un tube. Klebanoff [2] a effectué des mesures semblables dans la couche-limite turbulente développée sur une plaque plane sans incidence. Schubauer [3] a montré que les résultats de ces deux auteurs sont superposables, lorsque les régimes de vitesse sont suffisamment élevés : les courbes de variation de J en fonction de y/r (y, distance à la paroi; r, rayon du tube ou épaisseur de la couche-limite) sont très peu différentes et indépendantes du régime des vitesses. La courbe J (y/r) représentée sur la figure 1, montre un maximum à $y/r = 0{,}15$ et possède une tangente horizontale pour $y/r = 1$, il ne semble pas certain que la valeur de J à la paroi soit nulle et l'hypothèse sera faite d'une valeur J_0 égale à celle atteinte sur l'axe du tube ou à la frontière de la couche-limite, si bien qu'on puisse imaginer la superposition d'un champ de turbulence uniforme J_0 et d'un champ $J' = J - J_0$ variable dans la section.

Dans une étude de la diffusion en milieu non homogène, Bory [4] a montré qu'à un gradient selon y du coefficient ν_t, est nécessairement liée une densité de flux de diffusion $d\nu_t/dy$ dans cette direction et que la condition d'un fluide à masse spécifique constante exige l'existence d'un flux adverse de même intensité. On supposera ici que ce flux adverse est assuré par la vitesse efficace d'agitation macroscopique correspondant à J', soit $u_* J'$. Ainsi dans une section droite le coefficient ν_t et l'intensité de turbulence J' prennent en chaque point des valeurs telles que leurs effets

sur la migration de matière s'annulent : $d\nu_t/dy = u_* J'$. L'intégration de cette relation donne

$$(1) \qquad \frac{\nu_t}{u_* r} = \int_0^{\frac{y}{r}} J' \, d\left(\frac{y}{r}\right).$$

La variation $J'(y/r)$ étant connue on déduit celle de ν_t dans la section droite et la figure 1 donne la courbe correspondante à ν_t/ν_{t_0}, ν_{t_0} étant la valeur sur l'axe $\nu_{t_0} = 0{,}16\, u_* r$. Sur la même figure sont portés les

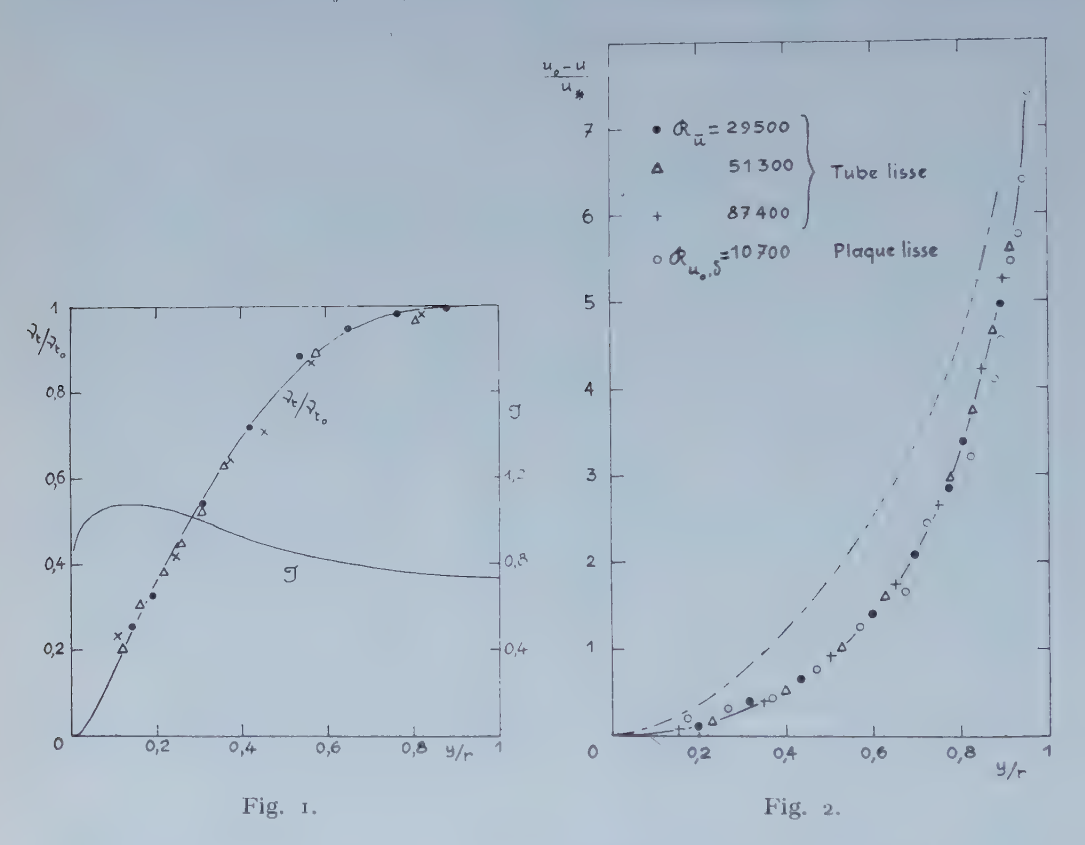


Fig. 1. Fig. 2.

points expérimentaux obtenus dans le cas d'un écoulement turbulent dans un tube pour différents nombres de Reynolds (⁵) et l'on peut observer un accord satisfaisant. La courbe présente au voisinage de la paroi une portion parabolique à tangente horizontale à l'origine, en accord avec les conclusions de Van Driest (⁶) et Hinze (⁷).

Il a été proposé un profil des vitesses dans la section droite d'un tube lisse en supposant que la variation du coefficient de viscosité par turbulence était telle que (⁸)

$$(2) \qquad \frac{\nu_t}{\nu_{t_0}} = 1 - \left(\frac{y'}{r}\right)^2 \qquad \text{avec} \quad y' = r - y.$$

Une telle hypothèse (conduisant à un écart à l'expérience inférieur à 6 % si l'on excepte la portion de courbe qui correspond à 0,85 $(y'/r < 1)$

conservée ici en prenant pour ν_{t_0} la valeur précédente et en désignant par u_0 la vitesse sur l'axe, donne

$$\frac{u_0 - u}{u_*} = 3,125\,\mathrm{L}_n \left\{ \frac{1 + 0,16\,\dfrac{u_* r}{\nu}}{1 + 0,16\,\dfrac{u_* r}{\nu}\left[1 - \left(\dfrac{y'}{r}\right)^2\right]} \right\}.$$

Cette équation prend la forme plus simple

$$(3)\qquad \frac{u_0 - u}{u_*} = 3,125\,\mathrm{L}_n \left[1 - \left(\frac{y'}{r}\right)^2\right]^{-1},$$

lorsque y'/r n'est pas trop proche de l'unité, mais une discussion montre que dans la plupart des cas industriels, ce rapport peut atteindre 0,95. La figure 2 illustre l'accord de la relation (3) avec les résultats obtenus dans le cas de mesures dans un tuyau ([8]) ou sur une plaque lisse sans incidence ni gradient de pression ([9]). La courbe en trait mixte admettant une tangente de pente unitaire à l'origine rappelle la loi proposée par Nikuradse.

(*) Séance du 19 juin 1961.

([1]) LAUFER, *Naca Report* 1174, 1954.
([2]) KLEBANOFF, *Naca Report* 1247, 1955.
([3]) SCHUBAUER, *J. Appl. Phys.*, 25, 1954, p. 188.
([4]) BORY, *Ann. Phys.*, 8, 1953, p. 313.
([5]) GOSSE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 552.
([6]) VAN DRIEST, *J. aéro. Sc.*, 1956, p. 1007.
([7]) HINZE, *Turbulence*, Mc Graw Hill, 1959, p. 526.
([8]) GOSSE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2725.
([9]) BRUN et BRUNELLO, *Génie chimique*, 74, 1955, p. 65.

(*École Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Nancy.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Les caractéristiques fondamentales de la propagation des ondes dans les milieux réactifs.* Note (*) de MM. **Antoni K. Oppenheim** et **Raul A. Stern**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. L'étude des écoulements instationnaires est considérablement facilitée en les considérant en tant que phénomène d'interaction d'ondes, comme on le fait en utilisant la méthode des caractéristiques [1].

Dans beaucoup de cas, il suffit de pouvoir déterminer uniquement les effets des interactions entre ondes d'amplitude finie sans en suivre le détail [2].

Une onde est alors considérée comme une tranche qui se propage dans le milieu réactif et à travers laquelle un changement d'état et de composition a lieu. Si l'épaisseur de la tranche est variable, l'onde est « non permanente »; si elle est constante, l'onde est « permanente ». L'évolution qui se produit à l'intérieur de l'onde est régie par les conditions de compatibilité dynamique, c'est-à-dire par les restrictions qu'imposent les principes de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie. Pour analyser les problèmes d'interaction, ces conditions sont exprimées sous la forme de deux caractéristiques fondamentales : 1° la célérité de propagation en tant que fonction des paramètres d'état; 2° la « relation d'invariance » qui lie les états stationnaires de part et d'autre de l'onde au changement correspondant de la vitesse des particules.

La suite des opérations permettant de déterminer ces caractéristiques dans le cas des ondes planes, présenté ici, constitue en fait une généralisation de la méthode de Riemann [3] en étendant celle-ci aux ondes non permanentes, comme l'ont fait Hugoniot [4] et Hadamard [5] dans le cas des ondes permanentes.

2. Les équations de conservation sont exprimées, dans ce but, sous la forme homogène

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial t} + \frac{\partial \Psi_i}{\partial x} = 0 \qquad (i = 1, 2, 3), \tag{1}$$

où le temps t et la coordonnée d'espace x sont les variables indépendantes. Afin qu'une relation d'invariance entre les variables d'état existe, les équations (1) doivent être « quasi linéaires », c'est-à-dire Φ et Ψ doivent être seulement fonction des variables dépendantes, y_j. Comme le nombre des variables doit être égal au nombre des équations i, il faut adjoindre $(j - i)$ équations d'état algébriques.

Par exemple, dans le cas d'un écoulement unidimensionnel, d'après les équations de continuité, de la quantité de mouvement et d'énergie

(2) $$\Phi = \rho \qquad \text{et} \qquad \Psi_1 = \rho u,$$

(3) $$\Phi_2 = \rho u \qquad \text{et} \qquad \Psi_2 = \rho u^2 + \sigma,$$

(4) $$\Phi_3 = \rho\left(e + \frac{u^2}{2}\right) \qquad \text{et} \qquad \Psi_3 = \rho u\left(e + \frac{u^2}{2} + \frac{\sigma}{\rho} - q\right),$$

où ρ est la densité et u la vitesse des particules, σ la composante normale du tenseur d'effort, e l'énergie interne spécifique et q la chaleur libérée par unité de masse. Les trois équations (1) obtenues à partir de (2), (3) et (4) sont alors données en fonction des quatre variables dépendantes ρ, u, σ et e. Pour compléter le système, on doit donc tenir compte de l'équation d'état $e = e(\rho, \sigma)$. En outre, pour que le système soit quasi linéaire, il faut que la chaleur q soit fonction seulement des variables dépendantes, comme cela est d'ailleurs le cas lorsque le milieu est le siège de réactions chimiques.

Si, en particulier, le système est conservatif, $\sigma = p$ (p étant la pression thermodynamique), $q = 0$ et l'entropie spécifique, s, est conservée le long de la trajectoire des particules; à la place de (4) nous avons alors

(5) $$\Phi_3 = \rho S \qquad \text{et} \qquad \Psi_3 = \rho u S$$

et, avec la relation d'état $s = s(\rho, p)$, le système d'équations (2), (3), (5) est complet.

3. Les équations de conservation (1) sont transformées par l'emploi des multiplicateurs indéterminés. A cause du caractère « quasi linéaire » de ces équations, on peut les écrire d'abord sous la forme tensorielle

(6) $$\frac{\partial \Phi_i}{\partial y_j}\frac{\partial y_j}{\partial t} + \frac{\partial \Psi_i}{\partial y_j}\frac{\partial y_j}{\partial x} = 0 \qquad (i = 1, 2, 3; j = 1, 2, 3).$$

En multipliant chaque équation (6) par un multiplicateur λ_i et en les ajoutant, on aboutit à

(7) $$\lambda_i \frac{\partial \Phi_i}{\partial y_j}\frac{\partial y_j}{\partial t} + \lambda_i \frac{\partial \Psi_i}{\partial y_j}\frac{\partial y_j}{\partial x} = 0.$$

Or, la célérité de propagation de l'onde est introduite par une fonction (x, t) telle que

(8) $$\frac{\partial y_j}{\partial t} + \omega \frac{\partial y_j}{\partial x} = \frac{dy_j}{dt}.$$

En multipliant chaque équation (8) par $\lambda_i(\partial \Phi_i / \partial y_j)$, en les ajoutant et en utilisant l'équivalence des résultats de l'équation (8), on obtient les conditions suivantes :

(9) $$\lambda_i\left(\omega \frac{\partial \Phi_i}{\partial y_j} - \frac{\partial \Psi_i}{\partial y_j}\right) = 0,$$

(10) $$\lambda_i \frac{\partial \Phi_i}{\partial y_j}\frac{dy_j}{dt} = 0$$

qui doivent être satisfaites pour toutes les combinaisons des λ_{ij}. Pour le groupe d'équations (9), ceci n'est possible que si

$$\text{Dét}\left(\omega\frac{\partial\Phi_i}{\partial y_j}-\frac{\partial\Psi_i}{\partial y_j}\right)=0. \tag{11}$$

En prenant (10) avec deux équations quelconques du groupe (9), la première et la troisième par exemple, on aboutit, de la même façon, à

$$\text{Dét}\begin{pmatrix} \dfrac{\partial\Phi_i}{\partial y_j}\,dy_j \\ \dfrac{\partial\Phi_i}{\partial y_1}\,\omega-\dfrac{\partial\Psi_i}{\partial y_1} \\ \dfrac{\partial\Phi_i}{\partial y_3}\,\omega-\dfrac{\partial\Psi_i}{\partial y_3} \end{pmatrix}=0. \tag{12}$$

Les équations (11) et (12) représentent, sous la forme différentielle, les deux caractéristiques fondamentales de l'onde : l'expression de la célérité de propagation et la relation d'invariance. On notera qu'en appliquant les formules (11) et (12) au cas élémentaire, décrit par les expressions (2), (3) et (5), on obtient $\omega = u$, $u \pm a$, où $a=\sqrt{\partial p/\partial\rho}$, et

$$du=\pm\frac{a}{\rho}\,d\rho\pm\frac{1}{\rho a}\,\frac{\partial p}{\partial s}\,ds. \tag{13}$$

Lorsque l'écoulement est partout isentropique ($ds = 0$), l'équation (13) donne l'expression bien connue d'invariance de Riemann.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) R. von Mises, *Mathematical Theory of Compressible Fluid Flows* complété par H. Geiriger et G. S. S. Ludford, Academic Press, New-York, 1958.

(2) A. K. Oppenheim et R. A. Stern, *VIIth Symposium on Combustion*, Butherworths, London, 1959, p. 62.

(3) B. Riemann, *Abhandlungen der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, 8, 1859, p. 43.

(4) H. Hugoniot, *J. Éc. Polytech.*, 57, 1889, p. 1 et 58, 1890, p. 1.

(5) J. Hadamard, *Leçons sur la propagation des ondes et les équations de l'Hydrodynamique*, Hermann, Paris, 1903.

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur le bruit provoqué au sol par le vol des avions supersoniques.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Guiraud**, présentée par M. Maurice Roy.

1. Avec les notations usuelles, les équations du mouvement d'un fluide parfait, compressible, soumis à l'action de sources de masses, de forces, de sources d'énergie, réparties avec les intensités respectives ρM, $\rho \mathbf{F}$, ρE par unité de volume sont

$$(1)\quad \frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla . \mathbf{V} = \rho M ; \qquad \rho \frac{D\mathbf{V}}{Dt} + \nabla p + \rho g \mathbf{k} = \rho \mathbf{F} ; \qquad \frac{Ds}{Dt} = T^{-1} E - (\gamma - 1) C_v M ;$$

$g\mathbf{k}$ caractérisant l'accélération de la pesanteur, et D/Dt désignant la dérivée particulaire. Après quelques manipulations, il peut être établi, comme conséquence des équations (1), que l'évolution de la pression est régie par l'équation suivante :

$$(2)\quad \mathcal{L}(p) \equiv \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} + 2\mathbf{V}.\nabla \frac{\partial p}{\partial t} + (\mathbf{V}\mathbf{V} - a^2 \mathbf{I}) : \nabla\nabla p - (C_v^{-1} \rho^{-1} p \nabla s + g\mathbf{k}).\nabla p$$
$$= (\nabla \mathbf{V}) : (\nabla \mathbf{V})^{\star} + \left(\rho^{-1} \frac{D\rho}{Dt}\right)^2 - \rho \mathbf{F}.\nabla p + \rho a^2 \left\{ \frac{D}{Dt} (\gamma^{-1} M + C_p^{-1} T^{-1} E) - \nabla . \mathbf{F} \right\},$$

en désignant par $\mathbf{I}$ le tenseur unité et par $(\nabla \mathbf{V})^{\star}$ le tenseur transposé du tenseur $\nabla \mathbf{V}$. Si l'atmosphère non perturbée, sans vent, est caractérisée par l'indice o, la forme linéarisée de cette équation est ($\bar{p} = p - p_0$) :

$$(3)\quad \frac{\partial^2 \bar{p}}{\partial t^2} - a_0^2 \Delta \bar{p} - (C_v^{-1} \rho_0^{-1} p_0 \nabla s_0 + g\mathbf{k}).\nabla \bar{p} = \rho_0 a_0^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial t} (\gamma^{-1} M + C_p^{-1} T_0^{-1} E) - \nabla . \mathbf{F} \right\}.$$

2. Le passage d'un avion, schématisé par une aile très mince et par un fuselage très élancé, perturbe l'atmosphère. L'aile est caractérisée par la loi des épaisseurs $h(\mathbf{Q}_A, t)$ et la loi de portance $\varpi^{(A)}(\mathbf{Q}_A, t)\ \mathbf{N}(t)$. Le vecteur unitaire $\mathbf{N}$ est normal à la forme en plan dont $\mathbf{Q}_A$ est le point générique. Le fuselage, dont l'axe a pour point générique $\mathbf{Q}_F$, est de même caractérisé par la loi des aires $S(\mathbf{Q}_F, t)$ et la loi des efforts $\boldsymbol{\varpi}^{(F)}(\mathbf{Q}_F, t)$. Soient respectivement δ_A et δ_F les mesures de Dirac portées par la forme en plan de l'aile et par l'axe du fuselage; la recherche des petites perturbations de pression provoquées par le vol de l'avion revient à résoudre l'équation (3), avec les conditions de Cauchy traduisant l'absence de perturbation à une époque éloignée dans le passé, et avec

$$(4)\qquad f = f^{(A)} \delta_A + f^{(F)} \delta_F ; \qquad f = M,\ \mathbf{F},\ \text{ou}\ E.$$

En revanche l'étude du bruit provoqué au sol par le vol supersonique ne relève pas de la théorie linéaire parce que les effets non linéaires cumulés déforment la solution linéaire qui n'est valable que dans le voisinage de l'avion. Toutefois, si la réflexion des ondes sonores sur les ondes de choc

est négligée, il résulte des considérations précédentes que la déformation de la solution linéaire par les effets non linéaires est décrite par l'équation

$$(5)\quad \begin{cases} \mathcal{L}(\bar{p}) = \rho_0 \alpha_0^2 \mathfrak{T} + \Pi; \qquad \mathfrak{T} = \mathfrak{T}^{(A)} + \mathfrak{T}^{(F)}; \qquad \Pi = (\nabla \mathbf{V}) : (\nabla \mathbf{V})^* + \left(p^{-1} \dfrac{D\bar{p}}{Dt}\right)^2 + \Pi_1; \\ \mathfrak{T}^{(A,\,F)} = \dfrac{\partial}{\partial t}\{(\gamma^{-1} M^{(A,\,F)} + C_p^{-1} T_0^{-1} E^{(A,\,F)})\,\delta_{A,\,F}\} - \nabla.(\mathbf{F}^{(A,\,F)}\delta^{A,\,F}); \\ \Pi_1 = (a^2 - a_0^2)\,\mathbf{kk} : \nabla\nabla\bar{p} + (C_v^{-1}\rho^{-1} p\,\mathbf{k}.\nabla s - C_v^{-1}\rho_0^{-1} p_0\,\mathbf{k}.\nabla p_0)\,\mathbf{k}.\nabla s_0; \end{cases}$$

avec les mêmes conditions de Cauchy que précédemment. Le terme $\rho_0\, a_0^2 \mathfrak{T}$ représente une émission sonore continue par des sources localisées sur le squelette de l'avion, et l'indice o est relatif aux conditions locales existant dans l'atmosphère non perturbée, lors du passage de ce dernier. Entre M et E il y a une relation, et l'on trouve que

$$(6)\qquad \gamma^{-1} M + C_p^{-1} T_0^{-1} E = M,$$

de sorte qu'il suffit d'expliciter $M^{(A)}$, $M^{(F)}$, $\mathbf{F}^{(A)}$ et $\mathbf{F}^{(F)}$. Si $\mathbf{U}_0^{(A)}(\mathbf{Q}_A, t)$ est la vitesse du point $\mathbf{Q}_A$, on a

$$(7)\qquad M^{(A)} = \left(\frac{\partial}{\partial t} - \mathbf{U}_0^{(A)}.\nabla_{Q_A}\right) h; \qquad \rho_0 \mathbf{F}^{(A)} = -\varpi^{(A)} \mathbf{N}.$$

Le fuselage étant très élancé, l'aile est supposée prolongée par continuité à son intérieur, mais si l'épaisseur $h_c(\mathbf{Q}_F, t)$ de la tranche centrale n'est pas négligeable relativement au diamètre D de la section du fuselage par le squelette de l'aile, il faut en tenir compte et il vient

$$(8)\qquad M^{(F)} = \left(\frac{\partial}{\partial t} - \mathbf{U}_0^{(F)}.\nabla_{Q_F}\right)(S - D h_c); \qquad \rho_0 \mathbf{F}^{(F)} = -\varpi^{(F)}.$$

3. Le second membre de l'équation (5) est ainsi explicité et la perturbation de pression $\bar{p}$ peut être représentée en termes de la solution fondamentale de l'équation $\mathcal{L}(\bar{p}) = 0$. Il y a avantage, pour l'étude ultérieure des effets de distorsion, à donner à (5) une forme quadridimensionnelle invariante, autorisant tous changements de coordonnées, de manière à mettre en œuvre une technique de perturbations grâce à laquelle la déformation des rayons de propagation est prise en compte, conformément à la technique générale de Lighthill [1]. La considération simultanée d'un point de l'espace $\mathbf{M}$ et d'un instant t sera dite constituer un événement $\mathfrak{M} = (\mathbf{M}, t)$ interprété en termes d'espace et de temps. Soit x^α ($\alpha = 0, 1, 2, 3$) un système de coordonnées arbitraire dans l'espace quadridimensionnel des événements, structuré par la métrique riemannienne

$$(9)\qquad g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta = g^{\alpha\beta}\omega_\alpha\omega_\beta = (d\mathfrak{M}, d\mathfrak{M}) = dt^2 - a^{-2}(d\mathbf{M} - \mathbf{V}\, dt)^2;$$

on désigne par $\Box p$ le vecteur quadridimensionnel de composantes covariantes $\partial p/\partial x^\alpha$ et de composantes contrevariantes $g^{\alpha\beta}(\partial p/\partial x^\beta)$ et, si $\mathfrak{A}$ est un autre vecteur quadridimensionnel de composantes $\mathfrak{A}^\alpha$ et $\mathfrak{A}_\alpha$, on pose

$$(\Box, \Box\bar{p}) = |g|^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial x^\alpha}\left(|g|^{\frac{1}{2}} g^{\alpha\beta} \frac{\partial \bar{p}}{\partial x^\beta}\right) \qquad \text{et} \qquad (\mathfrak{A}, \Box\bar{p}) = \mathfrak{A}^\alpha \frac{\partial \bar{p}}{\partial x^\alpha},$$

g désignant le déterminant des $g_{\alpha\beta}$. L'équation du problème sous forme invariante est alors

$$(10) \qquad \mathcal{L}(p) \equiv (\square, \square p) + (\mathfrak{a}, \square p) = \rho_0 a_0^2 \mathfrak{T} + \Pi,$$

avec

$$\mathfrak{a} = \mathfrak{a}_1 + \mathfrak{a}_2, \qquad a_1^\alpha = -|g|^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial x^\beta}\left(|g|^{\frac{1}{2}} g^{\alpha\beta}\right) \qquad \text{et} \qquad \mathfrak{a}_2 = \{-(C_v^{-1} \rho^{-1} p \nabla s + g\mathbf{k}), 0\},$$

en termes d'espace et de temps. Soit alors $\mathcal{V}^{(\lambda)}(\mathfrak{P}; \mathfrak{M})$, avec λ complexe, la paramétrix de M. Riesz ([2]) qui se réduit à la solution fondamentale pour $\lambda = 0$; la perturbation de pression est représentée par la formule

$$p(\mathfrak{M}) = \operatorname*{Prol}_{\lambda=0} \iiiint \mathcal{V}^{(\lambda)}(\mathfrak{P}; \mathfrak{M}) \{(\rho_0 \alpha_0^2 \mathfrak{T} + \Pi)(\mathfrak{P})\} |g(\mathfrak{P})|^{\frac{1}{2}} d\mathfrak{P},$$

qui devient une formule de solution en approximation linéaire, et qui sert de point de départ pour l'étude du bruit par la technique de perturbations précédemment évoquée.

(*) Séance du 26 juin 1961.
([1]) *Phil. Mag.*, 40, 1949, p. 1179.
([2]) *Acta Math.*, 81, 1949, p. 1.

AÉROTHERMODYNAMIQUE. — *Sur la détermination dans les souffleries supersoniques à rafales du coefficient local de transfert de chaleur et de la température athermane locale à la surface d'un obstacle maintenu à température constante.* Note de MM. **Jacques Valensi** et **Marcel Behar**, présentée par M. Maurice Roy.

La détermination du coefficient de transfert local exige deux mesures : celle de la température athermane T_a et celle de la densité de flux q. La mesure de T_a peut être effectuée avec une très bonne précision par la méthode calorimétrique déjà décrite ici dans une Note précédente [1] et qui utilise un modèle moulé en matière isolante, à la surface duquel on a inséré des pastilles métalliques aux points où l'on désire effectuer la mesure. Si la matière plastique peut être considérée comme un isolant parfait, la densité de flux de chaleur reçue par l'une quelconque des pastilles à l'instant initial t_i admet l'expression

$$q = \rho c l \left(\frac{dT_s}{dt}\right)_{t=t_i}, \tag{1}$$

où ρ, c, l, T_s désignent respectivement la densité, la chaleur spécifique, l'épaisseur et la température de la pastille et t le temps.

Mais si, dès le début de la rafale, la surface du modèle tend à prendre rapidement la température athermane, il n'en n'est pas de même des pastilles dont la température ne s'en approche que lentement ; des échanges de chaleur s'établissent donc entre pastille et isolant. Le calcul montre cependant que le sens de ces échanges s'inverse en profondeur, de sorte qu'il est possible en adoptant un rapport convenable de la surface latérale des pastilles à la surface de la face inférieure, de compenser la chaleur reçue par les pastilles à travers les parois latérales, par la chaleur perdue par la face inférieure. Ceci dit, il semblerait *a priori* qu'en faisant varier la température initiale du modèle on pourrait, par la méthode décrite précédemment [1], obtenir la valeur T_a ainsi que celle de q pour une température pariétale uniforme.

L'expérience et la théorie montrent que la mesure de T_a peut être ainsi effectuée avec une grande précision. Il n'en n'est pas de même pour le coefficient de transfert, sauf au bord d'attaque pour une paroi plane, ou au point d'arrêt pour un corps à pointe émoussée. En effet, pratiquement, la tangente aux enregistrements de la température des pastilles touche la courbe le long d'un arc, auquel correspond un intervalle de temps fini, postérieur à l'instant initial. Dans cet intervalle la température pariétale locale de la matière isolante que nous désignerons par T_{is} prend une valeur

intermédiaire entre T_i (température initiale) et T_a, tandis que la température de la pastille demeure très voisine de T_i. Le h local qu'on mesure n'est donc pas, sauf à l'origine de la couche limite, comme il a été dit plus haut, égal au coefficient de transfert local pour une température pariétale uniforme. Il peut même en différer considérablement comme on peut le voir aisément, au moins dans des cas simples d'écoulements bidimensionnels (2), (3).

Il est donc nécessaire pour mesurer $h_{(\text{T uniforme})}$, de procéder à des mesures complémentaires. On peut réaliser celles-ci très simplement en constituant un modèle massif en laiton, à la surface duquel on aura pratiqué des alvéoles capables de recevoir de la matière plastique isolante, sur laquelle on sertira de la façon habituelle, des pastilles métalliques. Celles-ci

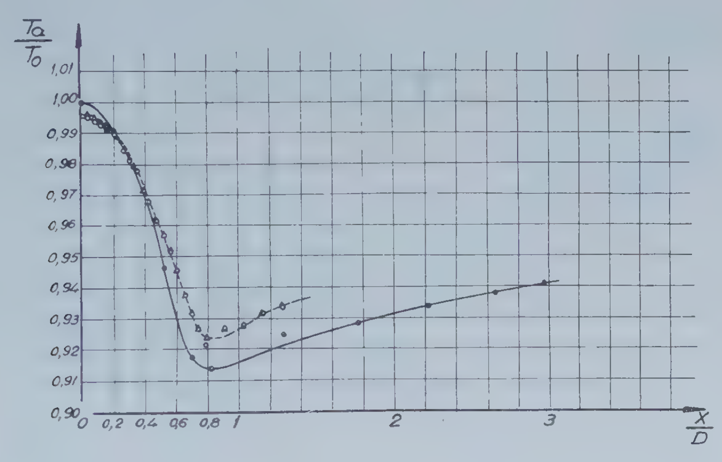


Fig. 1. — Hémisphère cylindre.
Stine et Wanlass : $M_\infty = 1{,}97$; ○ $Re_D = 1{,}73.10^6$; △ $Re_D = 2{,}28.10^6$.
Valensi et Béhar : $M_\infty = 3{,}88$; ● $Re_D = 1{,}66.10^5$.

se trouveront en surface, isolées de la paroi métallique par une couronne d'isolant, de très faible largeur. On complétera le dispositif en insérant un thermocouple dans le modèle.

Il est alors suffisant de procéder à une seule rafale, en ayant soin de laisser le modèle et les pastilles à la température de la salle, qui est toujours supérieure à T_0, dans le cas des souffleries froides, ou très inférieure à T_0, dans le cas des souffleries chaudes.

Les figures 1 et 2 concernent, à titre d'exemple d'application de la méthode, les résultats obtenus relatifs à une maquette hémisphère-cylindre, placée dans l'axe de la buse $M = 3{,}88$, d'une soufflerie à rafales. On a représenté sur les mêmes figures, pour permettre la comparaison, les résultats découlant d'essais effectués par Stine et Wanlass (4), dans une soufflerie continue à $M = 1{,}97$, par une méthode beaucoup plus élaborée.

La figure 1 représente la distribution de T_a/T_0 en fonction de l'abscisse curviligne réduite x/D, où D représente le diamètre commun de l'hémisphère et du corps cylindrique. On notera que les deux courbes comparées sont très voisines l'une de l'autre pour x/D faible, et divergent ensuite pour x/D croissant (influence du nombre de Mach).

On notera dans la figure 2 relative au coefficient

$$\mathrm{Nu}(\mathrm{Re}_x)^{-\frac{1}{2}} = \frac{hx}{k}\left(\frac{\mathrm{U}x}{\nu}\right)^{-\frac{1}{2}}$$

et où l'on a représenté outre les deux courbes expérimentales, la courbe théorique selon Stine et Wanlass, que les points expérimentaux des deux

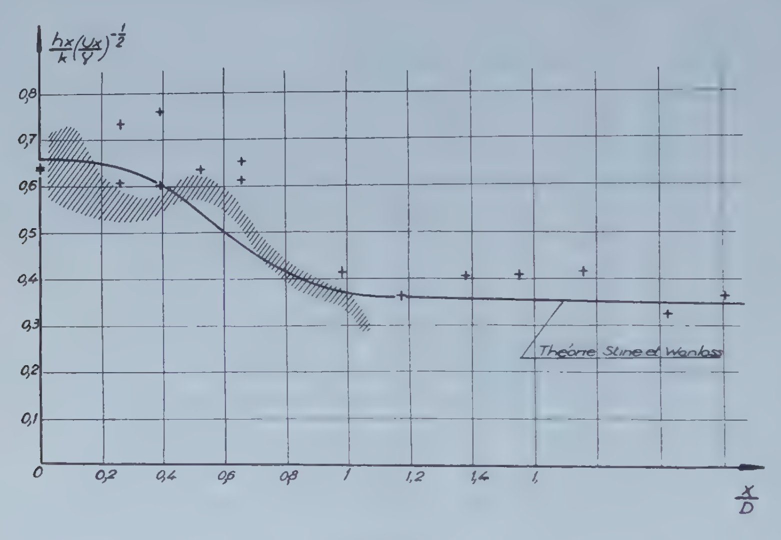


Fig. 2.

h, coefficient de transfert pariétal local;
x, abscisse curviligne;
k, coefficient de conductibilité de l'ai } conditions locales;
ν, coefficient de viscosité cinématique } conditions locales;
U, vitesse locale de l'écoulement à l'extérieur de la couche limite;
//// Hémisphère cylindre (Stine et Wanlass) : $M = 1{,}97$; $0{,}6 \leq \mathrm{Re}_D . 10^{-6} \leq 2{,}28$.
+ Hémisphère cylindre (Valensi et Béhar) : $M = 3{,}88$; $\mathrm{Re}_D = 0{,}16 . 10^6$.

séries d'essais s'écartent peu de la courbe théorique, mais paraissent situés au-dessus de cette courbe, sauf au point d'arrêt.

(1) J. Valensi, P. Madier et P. Issartier, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1495.

(2) Morris W. Rubesin, *An analytic investigation of the heat transfer between a fluid and a flat plate parallel to the direction of flow, having a stepwise discontinuous surface temperature* (*M. S. Thesis*, University of California, Berkeley, 1945).

(3) E. R. G. Eckert, *Heat and mass transfer*, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., 1959.

(4) Howard A. Stine et Kent Wanlass, *Theoretical and experimental investigation of aerodynamic heating and isothermal heat transfer parameters on a hemispherical nose with laminar boundary layer at supersonic Mach Numbers* (*N. A. C. A.*, T. N. 3344).

HYDRAULIQUE. — *Cheminées d'équilibre : réflexions sur la section de Thoma.* Note (*) de M. **Lefteri Sideriadès**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Dans une Note précédente [1] concernant l'étude de l'asservissement Q (H + Z) = Cte (notations usuelles, H, niveau du réservoir par rapport aux turbines) nous avons indiqué les résultats théoriques essentiels auxquels permet d'aboutir l'analyse topologique qualitative :

— une puissance maximale d'utilisation égale à $K_M = 0{,}38 f H (H/P)^{1/2}$;

— une cote limite du niveau dans la cheminée égale à $y_c = -H/3$ (et non $-0{,}42$ H comme il a été mentionné par erreur), ceci constituant d'ailleurs un résultat connu;

— une section critique maximale de la cheminée égale à

$$F_{CM} = \frac{1{,}72 L f}{2 g PH}$$

soit 1,72 fois la section de Thoma.

Ce dernier résultat peut paraître paradoxal, voire même anachronique, et il est naturel, au premier abord, de le juger peu digne d'intérêt. Il intervient en effet à une époque où la plupart des centrales hydrauliques fonctionnent d'une manière stable avec des sections de cheminées bien inférieures à celle de Thoma. A ce sujet d'ailleurs, nous montrerons dans une prochaine Note, qu'il est effectivement possible d'assurer la stabilité avec des sections de cheminées extrêmement faibles, moyennant un asservissement approprié. Mais, nous nous permettons d'insister sur le résultat précédent et de mentionner son importance en l'illustrant à l'aide d'un exemple connu qui a servi de base pour la discussion de ce problème à un Congrès international récent [2].

2. Le problème des cheminées d'équilibre, avec l'asservissement envisagé, est essentiellement non linéaire. On doit le rattacher au problème plus général des oscillateurs non linéaires dont il possède les caractères essentiels. Il est alors naturel que les méthodes linéaires d'approche ne donnent pas satisfaction :

— au lieu d'une valeur critique d'un paramètre, l'expérience montre qu'il existe plusieurs valeurs critiques;

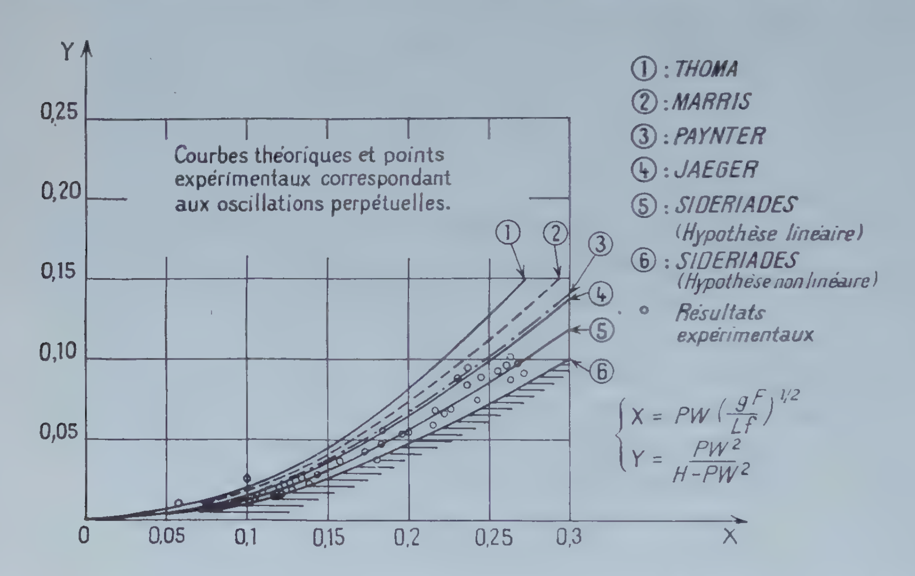
— au lieu d'une répartition des résultats suivant une courbe continue, l'expérience montre une dispersion de ces résultats suivant une certaine zone, etc.

Or, c'est précisément le cas des résultats observés avec les cheminées, qui relèvent d'une non-linéarité présentant un double aspect :

— d'une part, les lois de pertes de charge (quadratiques) et de l'asservissement (hyperbolique) étant non linéaires, il en résulte pour la stabilité un ensemble parfaitement déterminé pour les valeurs possibles des para-

mètres; la borne inférieure de cet ensemble, correspondant à une puissance nulle (dans la réalité physique, on pourra supposer que cette puissance est faible), détermine la section de Thoma $F_c = Lf/2gPH$; la borne supérieure, correspondant à la puissance maximale précédemment citée (¹) détermine une section critique égale à $3F_c/2$. De sorte qu'à chaque valeur de la puissance correspond une valeur donnée de la section critique qui peut ainsi atteindre jusqu'à 1,5 fois la section de Thoma. C'est là le premier aspect de la solution non linéaire;

— d'autre part, le point singulier correspondant des courbes intégrales (dans le plan W, Z) est alors un centre du point de vue topologique et le cycle limite de la théorie de Poincaré est réduit à ce point. Dans son voisinage, les courbes intégrales sont celles d'un foyer répulsif : le système est



donc instable. Pour observer des oscillations stables d'une certaine amplitude, il est nécessaire de mettre en évidence un cycle limite instable enfermant une zone au centre de laquelle le point singulier devient alors un foyer stable. En d'autres termes, il est nécessaire de majorer la section critique précédemment obtenue. Suivant les travaux de Marris (³), et d'après des résultats personnels, nous avons adopté un coefficient moyen de majoration égal à 1,15. De sorte que la section critique maximale devient alors égale à 1,72 fois la section de Thoma.

3. Nous avons appliqué ces résultats à l'exemple (*fig.* 1) mentionné par Marris (³) concernant les valeurs expérimentales régissant les oscillations perpétuelles dans le plan $X = PW(gF/Lf)^{1/2}$, $Y = PW^2/(H - PW^2)$, et leur comparaison avec les courbes théoriques proposées par Marris, Paynter et Jaeger (⁴). Il apparaît nettement que la rectification due à la présence d'un cycle limite n'agit que sur la section de Thoma en tant que section minimale de notre ensemble : la plupart des points expérimentaux sont situés en dehors des courbes proposées. Si l'on applique ensuite la

rectification non linéaire suivant le double aspect que nous avons envisagé, nous obtenons deux nouvelles courbes sur cette même figure :

— la courbe n° 5 est relative à la section $3F_c/2$ avec un cycle limite ponctuel;

— la courbe n° 6 est relative à la section majorée $1{,}72F_c$ avec un cycle limite effectif : tous les points expérimentaux sont alors situés au-dessus de cette dernière courbe.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) L. SIDERIADÈS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4102.

(2) C. JAEGER, *Trans. A. S. M. E.*, Series D, *Journal of Basic Engineering*, décembre 1960.

(3) A. W. MARRIS, *Trans. A. S. M. E.*, Series D, *Journal of Basic Engineering*, décembre 1959.

(4) H. M. PAYNTER, *Electrical Analogies and Electronics Computers Symposium. Trans. A. S. C. E.*, 118, 1953, p. 962. Ainsi que la discussion de H. M. Paynter aux deux articles précédents de C. Jaeger et A. W. Marris.

ASTROPHYSIQUE. — *De l'influence du pouvoir de résolution sur la détermination d'un fond continu stellaire.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Rozis-Saulgeot**, présentée par M. André Danjon.

Lorsqu'on détermine un fond continu sur un spectre stellaire pris avec un spectrographe peu dispersif, on peut craindre, dans le cas des étoiles avancées, de ne pas atteindre le fond continu réel en raison de la faible résolution du spectrographe. Nous avons entrepris d'étudier cet effet par le calcul numérique.

Tandis que les raies modifient peu le tracé du fond continu des étoiles O et B, elles peuvent jouer un rôle important dans le cas des étoiles plus avancées. Le présent travail est relatif à une étoile F 2 (β cas).

Nous disposions d'un spectre pris avec un des réseaux associés au grand télescope de 193 cm de l'Observatoire de Haute-Provence. La dispersion est de 10 Å/mm. Pour ce spectre, la résolution, excellente, n'est limitée que par la méthode d'enregistrement (largeur de la fente du microphotomètre). Dans les conditions de travail usuelles à l'Institut d'Astrophysique de Paris, cette limite est de l'ordre de 0,5 Å.

Nous nous sommes proposés de calculer la correction à apporter à la détermination du fond continu de spectres obtenus avec des spectrographes peu dispersifs. Le pouvoir de résolution de tels spectrographes varie dans les cas usuels de 10 à 25 Å. Il n'est pas limité par le système dispersif mais par la largeur qu'il est nécessaire de donner à la fente d'entrée pour avoir assez de lumière.

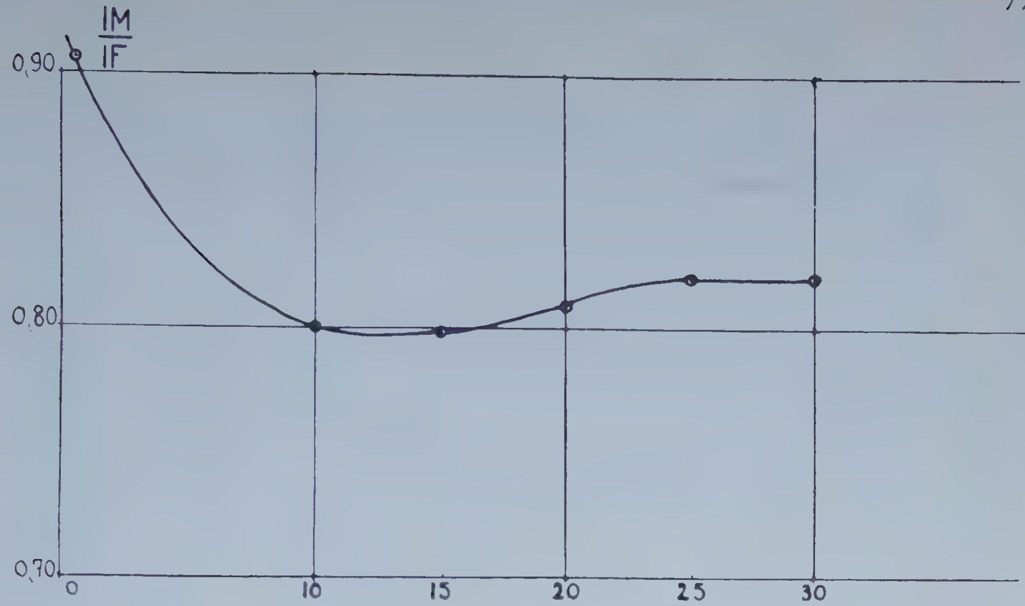
Le travail comporte les étapes suivantes :

1° Repérage des « fenêtres » utilisées dans le tracé usuel du fond continu (cas des faibles dispersions).

2° Pour des régions couvrant très largement ces « fenêtres », dépouillement du spectre angström par angström. Calcul en chaque point du rapport I_{raie}/I_{fond} (I_{raie}, intensité sur le spectre proprement dit ; I_{fond}, intensité du fond continu tracé sur l'enregistrement).

3° Moyenne « glissante » de ces valeurs par 10, 15, 20 et 25 Å, de façon à reconstituer, angström par angström, pour ces différentes résolutions le spectre peu résolu. Nous obtenons ainsi le rapport I_M/I_F de l'intensité dans le spectre peu résolu I_M, à l'intensité du fond continu réel (I_F fond tracé sur le spectre à grande dispersion).

Les résultats sont schématisés sur la figure qui est relative à une fenêtre située approximativement à 4 200 Å, entre H_γ et H_δ. Le pouvoir de résolution est porté en abscisse; en ordonnée, le rapport I_M/I_F correspondant. Le premier point (abscisse 0,5 Å) a évidemment pour ordonnée I_R/I_F et correspond au spectre à forte résolution [1], [2].



On constate que :

1° Le rapport I_M/I_F décroît très vite dès que le pouvoir de résolution cesse d'être très grand.

2° On atteint rapidement un palier au-delà de 10 Å.

3° Enfin, on observe une remontée du rapport I_M/I_F après le palier. Aucune explication simple de ce phénomène ne nous est apparue. Il s'observe pour les fenêtres situées dans la région bleue. Il ne se produit pas dans la région jaune. Dans cette région, l'influence des raies sur le fond continu est plus faible.

Le tableau suivant rassemble quelques résultats (R, résolution).

$\lambda = 4\,200$ Å.		$\lambda = 5\,000$ Å.	
R (Å).	$\frac{I_M}{I_F}$.	R (Å).	$\frac{I_M}{I_F}$.
0,5	0,905	0,5	1,000
10	0,800	10	0,951
15	0,798	15	0,951
20	0,809	20	0,936
25	0,82		
30	0,82		

On constate que, surtout dans la région bleue du spectre, l'influence du pouvoir de résolution sur la détermination du fond continu n'est pas négligeable.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) La courbe tracée représente en fait une moyenne relative à plusieurs points très voisins du spectre. Les courbes relatives aux points individuels ont exactement la même allure.

(2) Pour R = 0,5 Å, I_R/I_F n'est pas égal à 1 car les fenêtres du spectre peu dispersé ne correspondent pas nécessairement aux régions où le spectre très dispersé touche le fond continu.

(Faculté des Sciences, Besançon.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Généralisation de la transformation Cini-Touschek (limite extrême-relativiste des équations de Dirac) par la méthode de G. Morpurgo.* Note (*) de M. **Phan-Van-Loc**, présentée par M. Louis de Broglie.

La transformation Foldy-Wouthuysen ([1]) facilite l'étude des équations de Dirac à l'approximation non relativiste, où le moment $\vec{p}$ est petit devant la masse m de la particule : Dans la représentation F — W en effet, l'hamiltonien de Dirac H^D qui contient primitivement un opérateur pair $\mathcal{P} = \beta m$ et un opérateur impair $\mathcal{J} = \vec{\alpha}.\vec{p}$, devient, après une transformation canonique appropriée, l'hamiltonien H^C pair. Cini et Touschek ([2]) ont montré qu'il existe, à l'opposé (limite extrême-relativiste : m petit devant $\vec{p}$), une transformation conduisant à un hamiltonien H^E impair dans lequel les états de spiralité (+) et (—) sont décrits séparément par des fonctions d'ondes à deux composantes. Bose, Gamba et Sudarshan ([3]) ont souligné certains points de ressemblance entre ces deux représentations non-relativiste (F — W) et extrême-relativiste (C — T). L'hamiltonien de Dirac pour une particule libre écrit sous la forme

$$H^D = \vec{\alpha}.\vec{p} + \beta m = \mathcal{J} + \mathcal{P}$$

devient, dans la représentation F — W,

$$H^C = \beta E = \frac{\mathcal{P}}{m} E$$

et dans la représentation C — T,

$$H^E = \frac{\vec{\alpha}.\vec{p}}{p} E = \frac{\mathcal{J}}{p} E,$$

avec $E^2 = p^2 + m^2$. La correspondance $m \rightarrow p$, qui ne retient dans chaque cas que la quantité prépondérante dans H^D est évidente.

G. Morpurgo ([4]) a traité le cas général de la transformation F — W en présence d'un champ électrique. Nous employons ici sa méthode pour rechercher la représentation extrême-relativiste la plus générale de l'hamiltonien de Dirac et retrouver, pour la particule libre, les résultats de Cini-Touschek.

Soit l'hamiltonien de Dirac en présence d'un champ électrique dérivant d'un potentiel V :

(1) $$H^D = \vec{\alpha}.\vec{p} + \beta m + V.$$

Après la transformation unitaire ($UU^+ = 1$), $H^E = UH^DU^+$, ou

(2) $$H^E U = UH^D,$$

on obtient un hamiltonien de la forme

$$\mathrm{H^E} = h_1 + \frac{\vec{\alpha}.\vec{p}}{p} h_2, \tag{3}$$

U étant l'opérateur unitaire de cette transformation canonique; son expression la plus générale est une combinaison linéaire des matrices de Dirac :

$$\mathrm{U} = \mathrm{A} + \mathrm{B}\beta + \mathrm{C}\frac{\vec{\alpha}.\vec{p}}{p} + i\mathrm{D}\beta\frac{\vec{\alpha}.\vec{p}}{p}. \tag{4}$$

On substitue (1), (3) et (4) dans (2). Dans les deux membres de l'équation obtenue, les coefficients de 1, β, $\vec{\alpha}.\vec{p}$, $\beta(\vec{\alpha}.\vec{p})$ doivent être identiques, ce qui fournit quatre équations entre les opérateurs A, B, C, D, h_1 et h_2. En combinant ces quatre équations par addition et par soustraction deux à deux, on obtient les deux systèmes suivants :

$$\mathrm{R}\overline{\mathrm{X}} + m\overline{\mathrm{Y}} = \overline{\mathrm{X}}y, \qquad m\overline{\mathrm{X}} + \mathrm{R}'\overline{\mathrm{Y}} = \overline{\mathrm{Y}}y; \tag{5}$$

$$\mathrm{R}'\mathrm{X} + m\mathrm{Y} = \mathrm{X}x, \qquad m\mathrm{X} + \mathrm{R}\mathrm{Y} = \mathrm{Y}x \tag{6}$$

dans lesquels, on a posé

$$\left\{\begin{array}{llll} \mathrm{X} = \mathrm{A} - \mathrm{C}, & \mathrm{Y} = \mathrm{B} + i\mathrm{D}, & \mathrm{R} = \mathrm{V} + p, & x = h_1 - h_2; \\ \overline{\mathrm{X}} = \mathrm{A} + \mathrm{C}, & \overline{\mathrm{Y}} = \mathrm{B} - i\mathrm{D}, & \mathrm{R}' = \mathrm{V} - p, & y = h_1 + h_2. \end{array}\right. \tag{7}$$

Le système (6), par exemple, équivaut à

$$\mathrm{X}^{-1}(\mathrm{R}'\mathrm{X} + m\mathrm{Y}) = \mathrm{Y}^{-1}(m\mathrm{X} + \mathrm{R}\mathrm{Y}). \tag{8}$$

En introduisant les nouveaux opérateurs

$$\mathrm{G} = \mathrm{X}\mathrm{Y}^{-1}, \tag{9}$$

$$\overline{\mathrm{G}} = \overline{\mathrm{X}}.\overline{\mathrm{Y}}^{-1}, \tag{10}$$

on obtient les deux équations suivantes en G et $\overline{\mathrm{G}}$:

$$m\mathrm{G}^2 + \mathrm{G}\mathrm{V} - \mathrm{V}\mathrm{G} + 2p\mathrm{G} - m = 0, \tag{11 a}$$

$$m\overline{\mathrm{G}}^2 + \overline{\mathrm{G}}\mathrm{V} - \mathrm{V}\overline{\mathrm{G}} - 2p\overline{\mathrm{G}} - m = 0. \tag{11 b}$$

Ces équations sont invariantes pour la substitution $\mathrm{V} \to \mathrm{V} + \mathrm{Cte}$. La condition d'unitarité $\mathrm{UU}^+ = 1$ entraîne les égalités

$$\overline{\mathrm{G}}^+ = -\mathrm{G}, \tag{12 a}$$

$$\mathrm{Y} = (1 + \mathrm{G}^+\mathrm{G})^{-\frac{1}{2}}, \tag{12 b}$$

$$\overline{\mathrm{Y}} = -(1 + \mathrm{G}\mathrm{G}^+)^{-\frac{1}{2}}. \tag{12 c}$$

Si G et $\overline{\mathrm{G}}$ peuvent être trouvés, x et y seront donnés par

$$x = \mathrm{Y}^{-1}(m\mathrm{G} + \mathrm{R})\mathrm{Y}, \qquad y = \overline{\mathrm{Y}}^{-1}(m\overline{\mathrm{G}} + \mathrm{R}')\overline{\mathrm{Y}} \tag{13}$$

et les relations suivantes sont établies entre X Y, et $\overline{\mathrm{X}}$, $\overline{\mathrm{Y}}$:

$$\mathrm{X} = \mathrm{G}\mathrm{Y}, \qquad \overline{\mathrm{X}} = \overline{\mathrm{G}}\overline{\mathrm{Y}}. \tag{14}$$

Reproduisons ici les équations de Morpurgo :

(15 a) $$\mathcal{G}\,\Omega\,\mathcal{G} + \mathcal{G}\mathrm{V} - \mathrm{V}\mathcal{G} + 2m\mathcal{G} - \Omega = 0,$$

(15 b) $$\overline{\mathcal{G}}\,\Omega\,\overline{\mathcal{G}} + \overline{\mathcal{G}}\mathrm{V} - \mathrm{V}\overline{\mathcal{G}} - 2m\overline{\mathcal{G}} - \Omega = 0.$$

Le coefficient de $\mathcal{G}$ (ou $\overline{\mathcal{G}}$) dans le cas non-relativiste ($m \gg p$) est $2m$; celui de G (ou $\overline{\mathrm{G}}$) à la limite extrême-relativiste ($p \gg m$) est $2p$: cette substitution correspond bien à la survivance du terme prépondérant dans chaque approximation. Quant au coefficient de G^2 et au terme indépendant de G, la substitution de $\Omega = \vec{\sigma}.\vec{p}$ [transformation F — W, éq. (15)] par m [transformation C — T, éq. (11)] s'interprète de la façon suivante :

Dans la transformation F — W, la séparation en grandes et petites composantes se fait par l'opérateur de projection $1/2\,(1 \pm \beta)$, tandis que dans la transformation C — T, l'opérateur de projection pour la séparation réelle en deux composantes Φ' et χ' est $1/2\,(1 \pm \gamma_5)$. Puisque dans H^{D}, Ω est le coefficient de γ_5, ($\vec{\alpha}.\vec{p} = -\gamma_5\vec{\sigma}.\vec{p}$), et m est celui de β, on voit, par conséquent, que le coefficient de G, $\overline{\mathrm{G}}$ (ou $\mathcal{G}$, $\overline{\mathcal{G}}$) et le terme constant dans (11) ou (15) sont le terme principal de H^{D} dans l'approximation considérée, avec la valeur propre de β ou γ_5 dans l'opérateur de projection correspondant.

Dans le cas de la particule libre, V = 0, on a

(16) $$\mathrm{G}_0^{(1)} = \frac{1}{m}\left(-p - \sqrt{m^2+p^2}\right), \qquad \overline{\mathrm{G}}_0^{(1)} = \frac{1}{m}\left(p + \sqrt{m^2+p^2}\right);$$

(17) $$\mathrm{G}_0^{(2)} = \frac{1}{m}\left(-p + \sqrt{m^2+p^2}\right), \qquad \overline{\mathrm{G}}_0^{(2)} = \frac{1}{m}\left(p - \sqrt{m^2+p^2}\right).$$

Le premier couple de valeurs (16) correspond à la valeur positive de l'énergie, le second couple (17), à l'énergie négative. En utilisant (12), (13) et (14), on obtient

$$h_1 = 0; \qquad h_2 = \sqrt{m^2+p^2},$$

$$\mathrm{U} = \frac{\mathrm{E} + p - \beta\,\dfrac{\vec{\alpha}.\vec{p}}{p}\,m}{[2\mathrm{E}(\mathrm{E}+p)]^{\frac{1}{2}}}.$$

On retrouve ainsi les résultats de Cini-Touschek. Il est possible d'autre part de construire une solution des équations (11) par approximations successives en V.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) L. L. Foldy et S. A. Wouthuysen, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 29.

(2) M. Cini et B. Touschek, *Nuovo Cimento*, 7, 1958, p. 422.

(3) S. K. Bose, A. Gamba et E. C. G. Sudarshan, *Phys. Rev.*, 113, n° 6, 1959, p. 1661-1663.

(4) G. Morpurgo, *Nuovo Cimento*, 10, n° 15, 1960, p. 624-640.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Étude de la structure de bandes du tellure par les phénomènes de transport.* Note (*) de Mlle **Claudette Rigaux**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les propriétés de transport du tellure sont étudiées dans les régions extrinsèque et intrinsèque. Les résultats expérimentaux s'interprètent dans un modèle à 12 ellipsoïdes représentant les surfaces d'énergie constante de la bande de valence. La seconde annulation des effets Hall et Seebeck s'explique par l'existence de deux bandes de conduction.

Dans le cas du tellure, il est intéressant d'aborder l'étude de la structure de bandes par les phénomènes de transport, du fait de la faible symétrie du cristal.

Le tellure appartient au groupe D_3, ce qui implique l'existence de deux résistivités, deux constantes de Hall et huit coefficients de magnéto-résistance. Les propriétés de symétrie prévoient également l'existence de deux composantes du pouvoir thermoélectrique.

Étude expérimentale. — Le tellure a été purifié par distillation fractionnée sous vide secondaire puis par fusion de zones. Des monocristaux de grandes dimensions ont été obtenus par refroidissement très lent du liquide sous atmosphère d'hydrogène.

En utilisant deux types d'échantillons dont la grande dimension est parallèle ou perpendiculaire à l'axe, nous avons effectué les expériences suivantes :

1° La mesure des coefficients galvanomagnétiques et du pouvoir thermoélectrique dans la région extrinsèque (77-250°K). Le champ magnétique appliqué est faible (environ 5 000 gauss).

Les échantillons utilisés étaient dopés au bismuth, ce qui permet d'obtenir une parfaite reproductibilité des résultats.

Les densités d'accepteurs sont de l'ordre de 10^{16} à 10^{17} impuretés/cm^3.

2° L'étude des phénomènes de conduction dans les champs magnétiques élevés (jusqu'à 16 000 gauss) à 77 et 200°K.

3° La détermination des effets de piézorésistance.

4° L'étude des propriétés de transport dans la région intrinsèque où l'effet Hall et le pouvoir thermoélectrique présentent une seconde annulation.

Interprétation des résultats. — 1. *Bande de valence.* — Les résultats expérimentaux sont confrontés avec un modèle à douze ellipsoïdes représentant les surfaces d'énergie constante de la bande de valence. En effet, l'existence de coefficients de magnétorésistance longitudinale ne s'interprète pas dans une structure simple de bande de valence.

Le modèle proposé prévoit l'existence de quatre relations indépendantes

entre les coefficients galvanomagnétiques, ainsi que l'isotropie du pouvoir thermoélectrique. Les résultats expérimentaux confirment ces prédictions.

Les masses effectives principales et l'orientation angulaire des ellipsoïdes dans la zone de Brillouin sont déterminées.

Les collisions des porteurs s'effectuent avec les phonons acoustiques et les impuretés ionisés. Le taux de collision mixte est déterminé.

Masses effectives principales :

$$2,3.10^{-1} \leq \frac{m_1}{m_0} \leq 2,5.10^{-1},$$

$$1,5.10^{-1} \leq \frac{m_2}{m_0} \leq 1,8.10^{-1},$$

$$0,8.10^{-1} \leq \frac{m_3}{m_0} \leq 0,9.10^{-1}.$$

Orientation angulaire. — Soient ξ_1, ξ_2, ξ_3, les axes principaux de l'un des ellipsoïdes et K_1, K_2, K_3 le système d'axes de référence de la zone de Brillouin (K_3, axe de répétition d'ordre 3, K_1 l'un des axes de symétrie, K_2 complète le trièdre trirectangle) :

$$59^\circ \leq (\vec{\xi}_1, \vec{K}_3) \leq 60^\circ,$$

$$71^\circ \leq (\vec{\xi}_2, \vec{K}_3) \leq 77^\circ,$$

$$33^\circ \leq (\vec{\xi}_3, \vec{K}_3) \leq 37^\circ,$$

$$60^\circ \leq (\vec{\xi}_1, \vec{K}_2) \leq 65^\circ.$$

Les phénomènes de conduction, observés dans les champs magnétiques relativement élevés, s'interprètent quantitativement dans ce modèle : l'effet Hall varie linéairement avec le champ magnétique, alors que les magnétorésistances présentent à 77°K des écarts à la variation quadratique.

2. *Bande de conduction.* — La seconde annulation des effets Hall et Seebeck s'explique par l'existence de deux bandes de conduction séparées en énergie d'environ 0,36 eV.

Les rapports des mobilités des électrons et des trous dans les bandes sont déterminés :

$$\frac{\mu_{n1}}{\mu_p} = 1,75, \qquad \frac{\mu_{n2}}{\mu_p} = 0,73.$$

(*) Séance du 26 juin 1961.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, Paris.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur le concept du nœud nul dans les graphes de transfert.* Note (*) de M. **Étienne Cassignol**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur expose le principe de transformation d'un nœud en un nœud nul et un nœud source dans un graphe de transfert. Il indique ensuite deux types principaux d'application.

Dans un graphe de transfert, la création d'un nœud nul, à partir d'un nœud quelconque, peut être définie comme l'indiquent les figures 1 et 2. La justification de cette transformation réside dans le fait que la figure 1 correspond au système d'équations.

$$(1)\qquad \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix} x, \qquad x = [\, b b_1 b_2 \ldots b_n \,] . \begin{bmatrix} x \\ x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix},$$

qu'on peut encore écrire

$$(2)\qquad \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix} . x, \qquad x' = [\, b_1 b_2 \ldots b_n \,] . \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} + (b-1) x = 0.$$

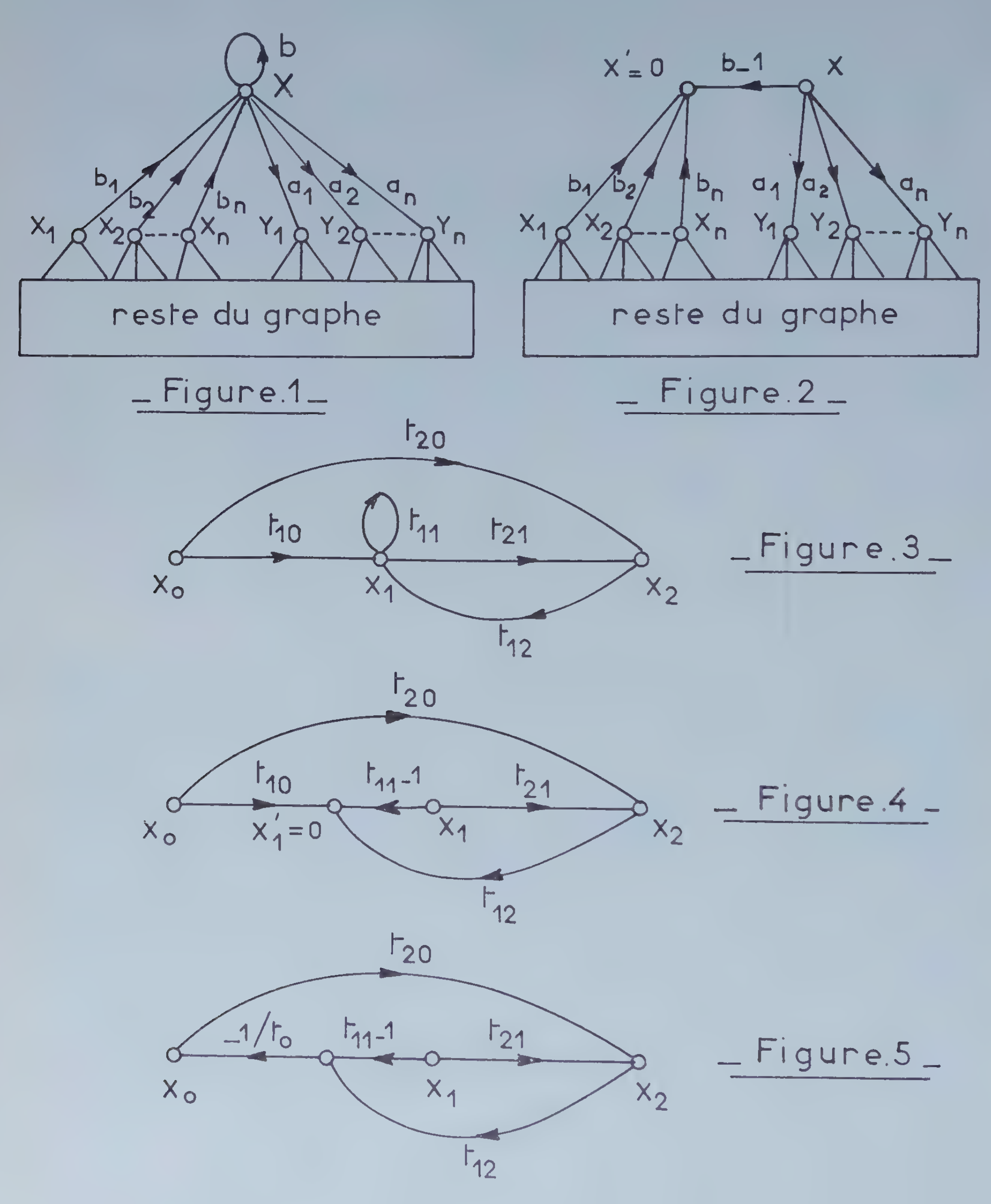
Le système d'équations (2) représente le diagramme de la figure 2. La même règle s'applique évidemment dans le cas où le nœud x n'est pas un nœud essentiel.

Cette propriété de transformation, d'un nœud en un nœud nul et un nœud source, permet d'étendre l'application du théorème du nœud nul [1] à un nœud nul quelconque, c'est-à-dire non relié directement à un nœud source. Il suffit pour cela d'appliquer la méthode proposée à un nœud x_k voisin du nœud nul x_j. Le nœud x_k est dédoublé en un nœud source x_k et un nœud nul x'_k. L'application du théorème du nœud nul permet d'inverser la branche $x_k\, x_j$ et par suite d'éliminer le nœud nul x_j. Si le nœud x_k est directement connecté au nœud source x_0, une seule opération suffit, dans le cas contraire la même opération devra être appliquée à un nœud voisin de x_k et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'un nœud nul directement connecté à un nœud source.

Signalons toutefois que cette extension du théorème du nœud nul peut également s'effectuer par l'application de la méthode de duplication [2] des nœuds mais elle conduit en général à un diagramme plus compliqué.

La méthode proposée se révèle très commode dans l'analyse des systèmes linéaires et en particulier dans le calcul et la transformation des paramètres d'un quadripôle.

La création d'une source auxiliaire dans le dédoublement d'un nœud conduit à une propriété intéressante. Considérons un système de n équations à $n+1$ inconnues, le graphe de transfert correspondant comprend un nœud source x_0. Créer une nouvelle source par dédoublement d'un nœud



revient à se fixer une variable indépendante, x_0 n'est plus alors un nœud source. Il en résulte que, dans un système représenté par son graphe de transfert, on peut effectuer le calcul de la transmittance entre deux nœuds quelconques. Pour illustrer la méthode indiquée, proposons-nous de calculer, pour le graphe de transfert de la figure 3, la transmittance T_{21}

définie par $T_{21} = x_2/x_1$. Du graphe de la figure 3, on déduit celui de la figure 4 par application de la règle de transformation et ensuite celui de la figure 5 par application du théorème du nœud nul. Ce dernier diagramme conduit immédiatement à

$$T_{21} = \frac{x_2}{x_1} = \frac{t_{20} + t_{21}t_{10} - t_{20}t_{11}}{t_{10} + t_{12}t_{20}}.$$

(*) Séance du 26 juin 1961.

(¹) E. Cassignol et Y. Chow, *Onde Électrique*, n° 402, septembre 1960.

(²) Y. Chow et E. Cassignol, *Linear signal flow-graphs and applications*, chap. IV, John Wiley and Sons, New York (sous presse).

(*Institut Technique Aéronautique, Sao-Paulo*
et *Laboratoire de Génie Électrique, Toulouse.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Dispositif produisant un arc de plasma en vue de l'injection interne dans une bouteille magnétique.* Note (*) de MM. **Claude Brachet** et **Pierre Vasseur**, transmise par M. André Léauté.

On se propose d'injecter des ions de haute énergie dans une bouteille magnétique pour y produire un plasma, et, dans ce but, on a réalisé à partir d'une jauge d'ionisation de Philips un dispositif nouveau produisant un arc de plasma.

L'injection interne d'ions de grande énergie dans une bouteille magnétique a déjà été réalisée de deux façons. D'une part, à Berkeley ([1]), l'injecteur est constitué d'une anode centrale en cuivre, portée à un potentiel élevé, percée au voisinage du centre d'une multitude de trous, d'où s'écoule le deutérium, l'ionisation étant produite par la gaine d'électrons entourant le tube. D'autre part, en Russie, un arc, établi entre électrodes de carbone, réalise l'injecteur.

Ces deux procédés ont l'inconvénient de conduire à une destruction rapide de l'anode pour le premier et à l'introduction d'impuretés pour le second.



Fig. 1. — Photographie de l'arc.

Nous avons réussi à réaliser un tel arc (*fig.* 1), au moyen d'une décharge réflex, en faisant entrer le gaz au centre de l'une des cathodes ([2]), ([3]), ce qui restreint sa rapidité de destruction.

Le montage utilisé est le suivant. La jauge d'ionisation de Philips en montage réflex est constituée de deux cathodes et anodes, face à face, et distantes de 250 mm. Les anodes sont percées d'un orifice, d'un diamètre égal à la distance anode-cathode. Les cathodes sont percées en leur centre d'un trou de petit diamètre, par où le gaz pénètre dans l'enceinte.

Deux bobines axiales créent un champ magnétique longitudinal pouvant varier de 10^{-3} à 0,3 Tesla.

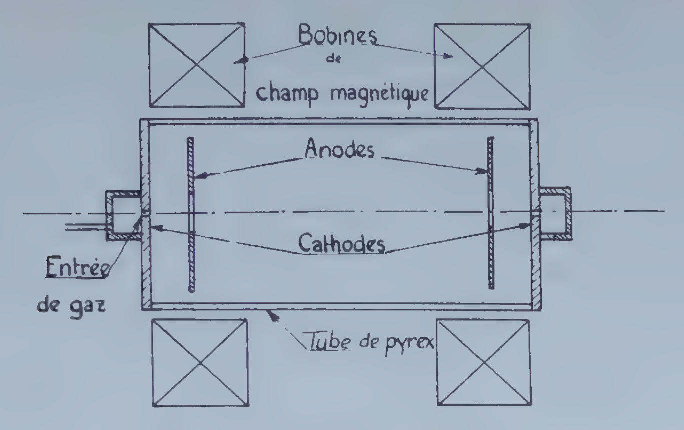


Fig. 2. — Schéma du montage.

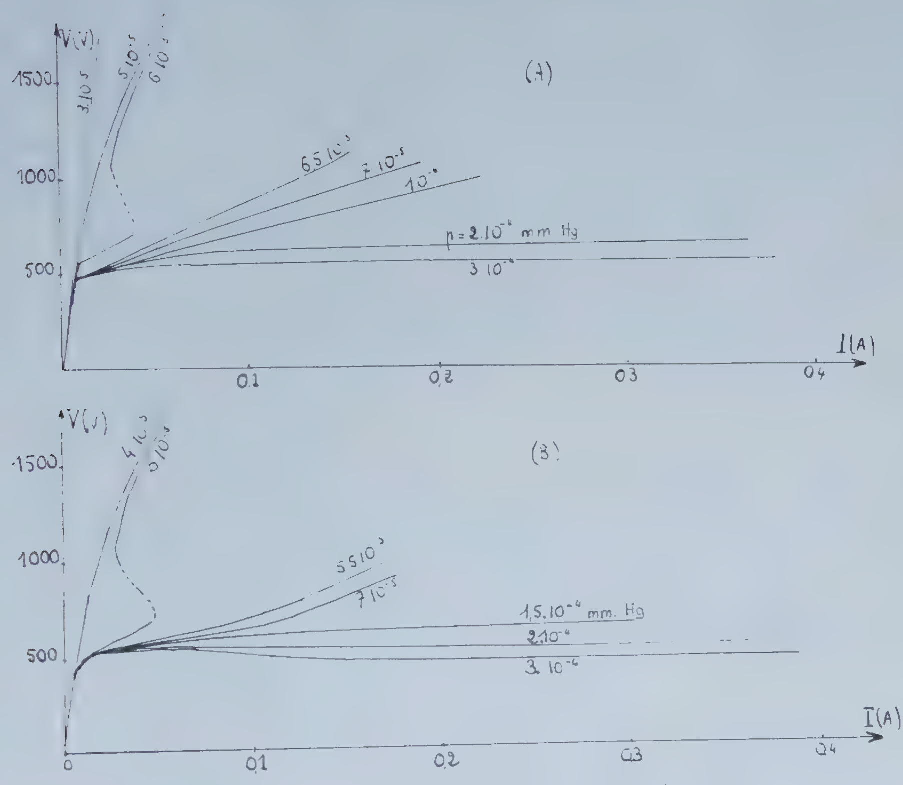


Fig. 3. — Caractéristiques V = *f* (I).

(A) avec entrée de gaz dans un point quelconque de l'enceinte (jauge d'ionisation de Philips);

(B) avec entrée de gaz dans l'axe des cathodes (nouveau dispositif).

Le vide primaire est assuré par une pompe à palettes, et le vide secondaire par une pompe à diffusion d'huile. Un robinet à pointeau permet de régler le débit de gaz, afin de maintenir constante la pression dans

l'enceinte. Celle-ci, mesurée par une jauge de Penning, peut descendre jusqu'à 10^{-6} mm Hg (1 mm Hg = $13{,}3.10^{-4}$ Pascal).

Une alimentation, donnant une tension redressée variant de 0 à 3 000 V permet de fournir un courant de 1 A.

L'étude du fonctionnement de ce nouveau dispositif nous a permis d'observer deux régimes distincts, mis en évidence par le tracé des caractéristiques $V = f(I)$.

1° Pour des courants inférieurs à 40 mA, la décharge entre les anodes se présente sous la forme d'un cylindre de plasma dont le diamètre est égal à celui de l'orifice des anodes.

Cette décharge est celle normalement observée dans le fonctionnement de la jauge d'ionisation de Philips en montage réflex.

2° Pour des courants supérieurs à 100 mA, il apparaît un nouveau régime de fonctionnement. Dans l'axe de la décharge précédente, il s'établit un arc de plasma très lumineux, dont le diamètre est égal à celui du trou de la cathode.

La comparaison du régime de ce nouveau dispositif avec celui de la jauge d'ionisation de Philips nous montre que nous fonctionnons avec des pressions dans l'enceinte plus basses (*fig.* 3) que celles du régime normal.

D'autre part, nous constatons, comme MM. Weinrich et L. M. Goldman [4], que la tension entre les électrodes ne dépend pratiquement plus du courant, mais seulement de la pression dans l'enceinte et du champ magnétique.

Ce dispositif nouveau va nous permettre d'approfondir l'étude de ce régime d'arc en variant la géométrie de la cathode et en utilisant des courants plus intenses.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) M. Bineau, T. Consoli, P. Hubert, F. Prevot, P. Ricateau et A. Samain, *Les machines à miroirs magnétiques. Nuclear Instruments and Methods*, 4, n° 5, 1959, p. 282-289.

(2) W. E. Parkins, *Discharge cathodes*, in *The characteristics of Electrical Discharges in magnetic fields*, Mc Graw-Hill, New York, 1949, p. 334-344.

(3) J. Backus, *The Philips Ionization Gauge type Discharge*, in *The characteristics of Electrical Discharges in magnetic fields*, Mc Graw-Hill, New York, 1949, p. 345-369.

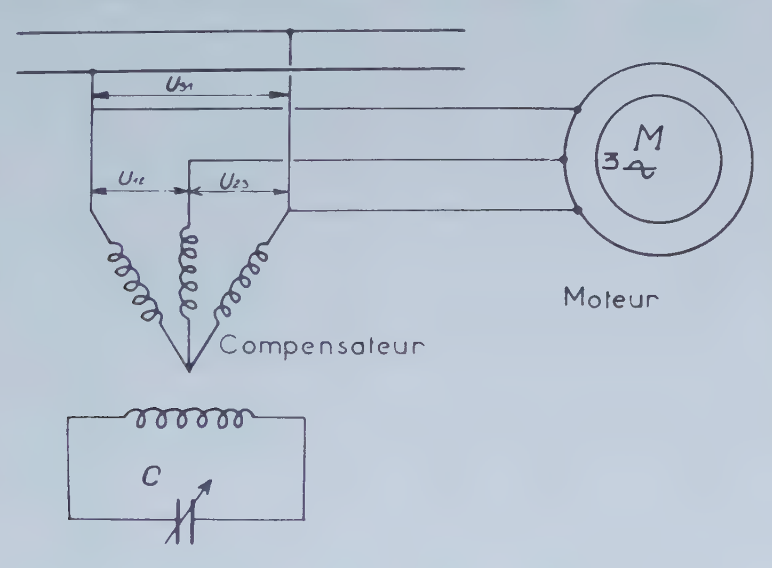
(4) L. M. Goldman et M. Weirich, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 4, 1960, p. 308.

(*École Polytechnique, Laboratoire de Physique.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Réglage de vitesse d'un moteur asynchrone à double cage alimenté à partir d'un réseau monophasé.* Note (*) de MM. **Max Teissié-Solier** et **Pierre Lalangue**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs indiquent comment l'emploi du compensateur de puissance fluctuante [1], qu'ils ont proposé, permet d'obtenir le réglage de vitesse d'un moteur asynchrone d'induction.

L'alimentation d'un moteur asynchrone triphasé par un système de tensions déséquilibré peut être considérée, comme résultant de la superposition des actions dues aux systèmes direct et inverse, permettant de représenter le système de tensions triphasées déséquilibré considéré. Ainsi l'alimentation du moteur par un système direct provoque un couple direct C_d, tandis que l'alimentation par un système inverse donne naissance à un couple inverse C_i. A vide si C_d est plus grand que C_i le moteur tourne dans le sens direct, tandis que si C_i est plus grand que C_d le moteur tourne dans le sens inverse. Lorsque le moteur est en charge, compte tenu du couple résistant C_r, des considérations semblables peuvent être présentées.



Le compensateur de puissance fluctuante permet, comme nous l'avons montré [2] d'obtenir à partir d'un secteur monophasé, trois tensions triphasées symétriques, formant un système direct ou inverse, lorsque le secondaire, calé dans une position déterminée, débite sur une batterie de condensateurs dont la capacité a une valeur appropriée. Il permet aussi, par simple modification du décalage du secondaire par rapport à l'axe de la phase 1 du primaire, prise comme référence, d'obtenir des systèmes de tensions triphasées dont le degré de déséquilibre est variable entre zéro et l'unité.

On peut donc utiliser ce dispositif, pour fournir des systèmes de tensions triphasées présentant des déséquilibres variables, en vue de constituer l'alimentation d'un moteur asynchrone triphasé et effectuer ainsi le réglage de vitesse de cette machine.

En modifiant le décalage du secondaire du compensateur par rapport au primaire, le degré de déséquilibre des tensions triphasées fournies par le compensateur varie et le couple résultant de la machine asynchrone ainsi alimentée se trouve modifié; par voie de conséquence, il en est de même de la vitesse du moteur.

Utilisant un compensateur bipolaire de 2,5 kVA fonctionnant en convertisseur monotriphasé, nous avons alimenté un moteur asynchrone triphasé à double cage de 5 ch, 1500 t/mn dans les conditions du schéma figuré, tandis que le secondaire du compensateur débitait sur une batterie de condensateurs de capacité $C = 271{,}6\ \mu F$.

$p\theta$ représentant le décalage électrique du secondaire par rapport au primaire, nous avons obtenu les résultats donnés dans le tableau ci-après, ils correspondent à un fonctionnement à vide du moteur asynchrone.

$p\theta$ (degrés).	U_{12} (volts).	U_{23} (volts).	U_{31} (volts).	N (t/mn).	$p\theta$ (dégrés).
58°30′ AR	64	66	128	0	120° AV
52°30′ »	52	80	128	125	115°30′ »
50°30′ »	46	84	128	210	113°30′ »
49°30′ »	44	88	128	285	112°30′ »
48°30′ »	44	91	128	305	111°30′ »
47°30′ »	40	95	128	370	110°30′ »
46°30′ »	35	103	128	520	109°30′ »
45°30′ »	32	110	128	690	108°30′ »
44°30′ »	30	118	128	840	107°30′ »
43°30′ »	32	126	128	980	106°30′ »
42°30′ »	34	134	128	1 100	105°30′ »
41°30′ »	36	140	128	1 180	104°30′ »
39°30′ »	44	140	128	1 260	102°30′ »
37°30′ »	55	162	128	1 320	100°30′ »
33°30′ »	77	183	128	1 370	96°30′ »
28°30′ »	110	208	128	1 400	91°30′ »
23°30′ »	141	299	128	1 400	86°30′ »
18°30′ »	172	244	128	1 440	81°30′ »
13°30′ »	202	250	128	1 460	76°30′ »
8°30′ »	215	243	128	1 465	71°30′ »
1°30′ AV	213	206	128	1 480	61°30′ »
11°30′ »	184	162	128	1 490	51°30′ »
21°30′ »	150	129	133	1 495	41°30′ »
31°30′ »	118	115	133	1 500	31°30′ »

Utilisant les valeurs de la première colonne : $p\theta$ variant de 58°30′ AR à 31°30′ AV, en passant par zéro, la vitesse a augmenté de 0 à 1500 t/mn. L'opération inverse fait d'ailleurs décroître la vitesse suivant la même

loi. Si maintenant on considère les décalages consignés dans la sixième colonne, on voit que la vitesse varie de 0 à 1500 t/mn, lorsque le décalage passe de 120° AV à 31°30′ AV. Le sens de rotation du moteur est alors inversé et les valeurs des colonnes 2 et 3 doivent être permutées.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) M. Teissié-Solier et P. Lalangue, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2185.

(2) M. Teissié-Solier et P. Lalangue, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3559.

(Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue des Écoles, Toulouse.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre du ferrocyanure de potassium à l'état cristallin dans l'infrarouge lointain* (45-140 μ). Note (*) de MM. **Vincenzo Lorenzelli** et **Pierre Delorme**, présentée par M. Jean Lecomte.

Étude du spectre d'absorption du ferrocyanure de potassium $K_4[Fe(CN_6)].3H_2O$, à l'état cristallin, sous forme de pastille en mélange avec de la poudre de polythène. Discussion des résultats.

A. Nous donnons, dans cette Note, les premiers résultats expérimentaux d'une recherche entreprise dans le but de compléter la connaissance du spectre infrarouge des cyanures complexes du côté des grandes longueurs d'onde. Jusqu'à présent, on ne trouve pas, dans la bibliographie, d'études, même partielles, à ce sujet : seuls A. Hidalgo et J.-P. Mathieu (1) ont mesuré le spectre d'absorption infrarouge d'un grand nombre de cyanures complexes cristallisés, dans la région des prismes en CsBr et CsI, soit environ entre 200 et 700 cm^{-1}. Notre étude s'étendra au-delà des longueurs d'onde atteintes par ces auteurs.

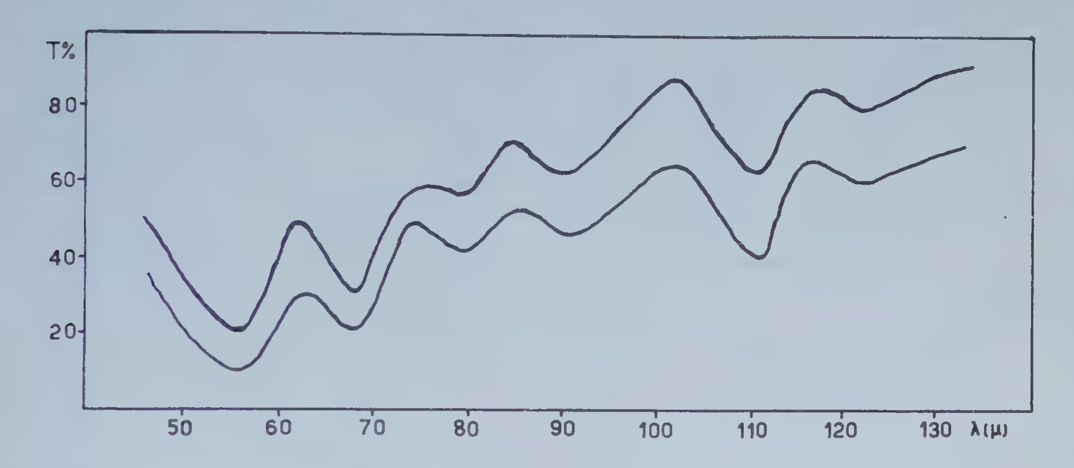
Le dénombrement des oscillations fondamentales des anions libres laisse prévoir, dans le spectre d'absorption, le nombre suivant de fréquences fondamentales, selon la symétrie de l'ion complexe : $[M(CN)_2]$, groupe $D_{\infty h}$, deux fréquences de type A_u, deux de type E_u; $[M(CN)_4]$, groupe T_d, $4F_2$; $[M(CN_4)]$, groupe D_{4h}, $2A_{2u}$, $4E_u$; $[M(CN)_6]$, groupe O_h, $4F_{1u}$.

Dans la région que Hidalgo et Mathieu n'ont pu atteindre, on doit s'attendre à trouver les fréquences suivantes : la dernière E_u dans le groupe $D_{\infty h}$, la dernière F_2 dans le groupe T_d et la dernière F_{1u} dans le groupe O_h, toutes vraisemblablement de l'ordre de 100 cm^{-1}. D. M. Sweeny et coll. (2) proposent une fréquence de l'ordre de 80 cm^{-1} pour l'une des vibrations E_u dans le groupe D_{4h} : on doit s'attendre à ce que la dernière des vibrations de type A_{2u} ait une fréquence du même ordre de grandeur. Toutes ces fréquences sont imputables, dans une représentation en coordonnées normales, à une variation des angles $\widehat{CMC}$.

B. Nous emploierons pour notre étude deux spectromètres à réseau échelette, qui nous permettront d'étudier la région de l'infrarouge lointain entre 45 et 150 μ environ. Le premier, déjà décrit par l'un de nous (3), et qui a été utilisé pour cette première recherche, est équipé d'un réseau à 8 traits/mm, de dimensions 68,6×68,6 mm, avec un angle de miroitement de 26°45′. Il est spécialement conçu pour l'étude des substances solides et liquides, avec une résolution, dans la région étudiée, de l'ordre de 2 cm^{-1}. Le deuxième spectromètre, actuellement en construction, nous permettra d'étudier la même région avec une meilleure résolution : il est équipé d'un réseau échelette à 8 traits/mm, de 166×221 mm.

L'interposition d'une lame de quartz de 0,5 mm d'épaisseur, recouverte de noir de fumée incorporé à une couche mince de paraffine, et la réflexion sur un miroir plan dépoli, éliminent la lumière parasite. L'appareil est utilisé, dans le premier ordre, de 65 à 140 μ et, dans le deuxième ordre, de 45 à 70 μ. La séparation de ces deux ordres s'obtient par une lame de CsI, d'épaisseur 5 mm (de 45 à 65 μ), et par une réflexion sélective sur une lame de chlorure de thallium remplaçant le miroir dépoli (de 80 à 140 μ).

C. La figure donne le spectre du $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$, à l'état cristallin, sous forme de pastille en mélange avec de la poudre de polythène. L'épaisseur de la pastille, obtenue avec une pression de 3 000 kg/cm², est d'environ 1 mm : la concentration de produit, de l'ordre de 3-4 mg/cm²,



reste relativement petite par rapport à celle qu'on utilise généralement dans cette région, à cause de l'absorption générale très forte du composé étudié.

On remarque une structure assez compliquée du spectre, qui montre au moins six bandes dans la région étudiée. Une interprétation complète doit évidemment tenir compte de l'influence de l'état cristallin : c'est justement en considérant les cessations de dégénérescence et les couplages des vibrations entre les molécules de la maille que G. B. Bonino et coll. [(4) à (7)] ont interprété l'absorption complexe du ferrocyanure de potassium dans la région de 2 000 cm^{-1}.

Le cristal de $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ est monoclinique : la maille contient huit molécules et l'ion octaédrique n'a plus qu'un centre de symétrie (8). Dans ce cas, on s'attend à une cessation de dégénérescence de la vibration normale ν_8 de classe F_{1u}, triplement dégénérée dans l'ion libre. En plus, on a déjà remarqué (9) que certaines fréquences, prévues comme inactives, apparaissent parfois dans le spectre d'absorption de l'infrarouge lointain des substances solides et liquides : il est possible donc que la vibration ν_{11} de type F_{2g}, active en Raman, puisse se mesurer aussi dans nos spectres.

La bande intense à 90 cm^{-1} est très vraisemblablement à attribuer à l'oscillation ν_8, dont la bande à 180 cm^{-1} représente le premier harmonique. Toutefois une assignation complète des bandes observées, à l'aide de ces résultats préliminaires, même en tenant compte des considérations développées ci-dessus, serait prématurée. Nous reviendrons sur la question dès que l'étude d'un plus grand nombre de complexes (en particulier de composés anhydres) et l'entrée en service du spectromètre à plus grande résolution mettront à notre disposition les données expérimentales indispensables.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) A. Hidalgo et J.-P. Mathieu, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 233.
(2) D. M. Sweeny, I. Nakagawa, S. Mizushima et J. V. Quagliano, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 889.
(3) P. Delorme et A. Hadni, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1299.
(4) G. B. Bonino, *Rend. Accad. Lincei*, 20, 1956, p. 418.
(5) G. B. Bonino et G. Fabbri, *Rend. Accad. Lincei*, 23, 1957, p. 191.
(6) G. B. Bonino, P. Chiorboli et G. Fabbri, *Rend. Accad. Lincei*, 25, 1958, p. 401.
(7) O. Salvetti, *Ric. Scientifica*, 29, 1959, p. 1228.
(8) V. Pospelov et G. Zhadnov, *Structure Reports*, 11, 1947, p. 421.
(9) R. C. Lord, *W. A. D. C. Technical Report*, 59-498, 1960.

(*Département Infrarouge, Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne.*)

RAYONS X. — *Étude comparée des bandes d'émission* L *du palladium.* Note (*) de Mmes **Christiane Bonnelle** et **Christiane Senemaud**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude comparée des bandes d'émission $L\beta_2$ et $L\gamma_1$ du palladium fait apparaître entre elles certaines différences; une interprétation est proposée.

Certains auteurs semblent admettre [1] que, dans le solide, les bandes d'émission X correspondant à des doublets de spin doivent avoir des formes analogues. Il était intéressant de voir ce que donne l'expérience dans le cas particulier des bandes $L\beta_2$ et $L\gamma_1$ du palladium, émises par transition des électrons $4\,d$ vers les niveaux $2\,p^{3/2}$ et $2\,p^{1/2}$. Ceci nous a amenées à reprendre l'étude faite au Laboratoire [2], [3], en vue d'une comparaison rigoureuse des deux bandes. En effet, les conditions d'excitation doivent alors être comparables pour les deux émissions, et le rôle de la réabsorption du rayonnement dans l'anticathode ne peut être négligé.

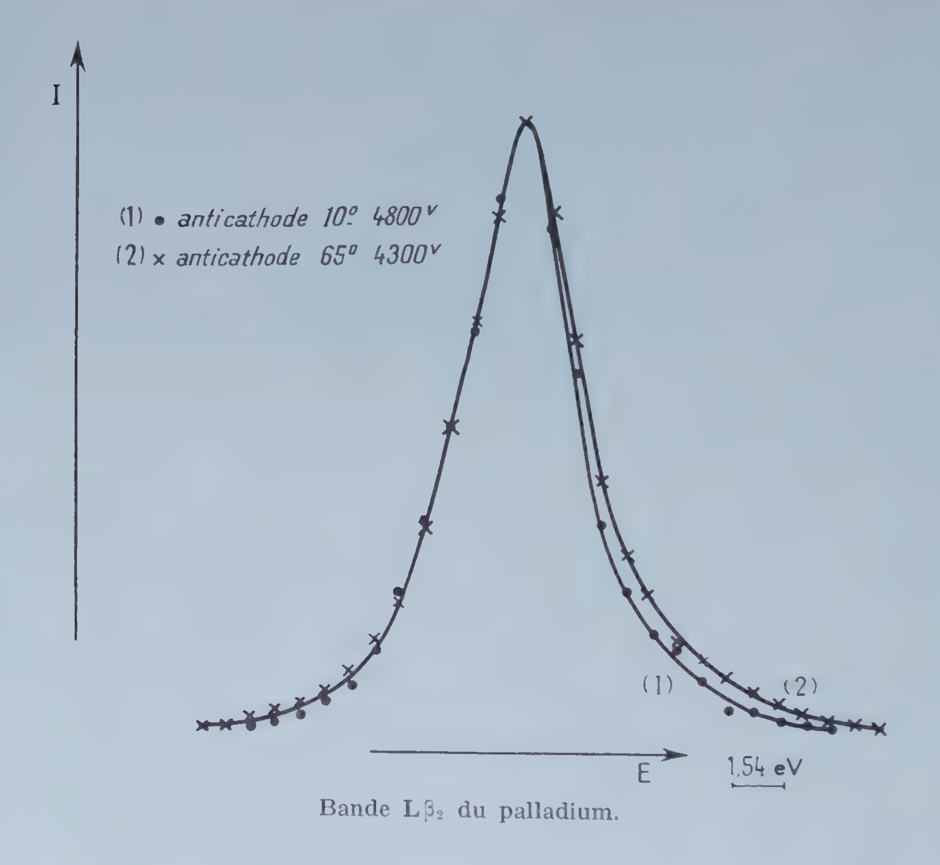
Nous savons [3] que les discontinuités d'absorption L_{II} et L_{III} présentent chacune une « raie blanche », c'est-à-dire un maximum d'absorption très marqué à leur voisinage immédiat, mais que celle-ci est plus prononcée pour L_{III} que pour L_{II}. La forme des bandes d'émission voisines de ces discontinuités, peut donc en être différemment modifiée.

Pour un même métal, deux paramètres expérimentaux influencent la réabsorption; la tension excitatrice et l'orientation de la surface de l'anticathode par rapport aux directions du faisceau électronique et du faisceau X qui sont ici perpendiculaires. Ces deux paramètres modifient la pénétration des électrons dans la direction du faisceau incident, et font varier l'épaisseur de métal contribuant à l'émission X. En en tenant compte, nous avons pu estimer pour différents cas d'expérience la valeur extrême du parcours effectué par le rayonnement X dans le métal, puis l'affaiblissement de l'intensité initiale qui en résulte de part et d'autre du saut d'absorption correspondant. Des conditions d'excitation aussi comparables que possible ont été ainsi déterminées pour l'observation des bandes $L\beta_2$ et $L\gamma_1$.

Le montage utilisé est le même que dans la précédente étude [2], [3]. Nous avons utilisé comme émetteurs soit des anticathodes massives, soit des dépôts de palladium d'épaisseurs suffisantes évaporés sous vide, sur support de cuivre. La surface émissive était inclinée d'un angle variable de 10 à 65° par rapport à la direction moyenne du rayonnement analysé. Des contrôles par diffraction électronique nous ont assurées de la pureté des échantillons. Pour minimiser le rôle des contaminations, nous avons interrompu les poses toutes les 5 mn, afin de nettoyer la surface de l'anticathode ou d'effectuer de nouvelles évaporations. Nous avons tracé les courbes d'intensité en fonction de l'énergie, puis relevé sur chacune d'elles la largeur

des bandes à mi-hauteur afin de déterminer le taux d'asymétrie auquel nous nous intéressions principalement ainsi que les largeurs totales à la base. Ces dernières ont été estimées suivant les conventions en usage, en localisant par rapport à la position de la discontinuité d'absorption ([3]) la limite de basse fréquence obtenue soit (A) par extrapolation linéaire ([1]), soit (B) comme indiquée par Raimes ([4]).

Résultats. — *Bande* $L\beta_2$. — Dans des conditions analogues à celles des références ([2]), ([3]), nos expériences ont confirmé les données obtenues, à savoir : largeur à mi-hauteur, 4,1 ± 0,1 eV; taux d'asymétrie, 1,25.



Bande $L\beta_2$ du palladium.

Nos estimations indiqueraient dans ces cas d'expérience des parcours extrêmes pour le rayonnement X dans le métal variant de 1000 à 3 000 Å. Pour des inclinaisons de l'anticathode de 45 ou 65°, et des tensions excitatrices de 4 000 à 4 300 V, correspondant à un parcours maximal estimé variant de 100 à 150 Å seulement, nous trouvons : largeur à mi-hauteur, 4,4 ± 0,1 eV; taux d'asymétrie, 1,18.

L'écart entre ces valeurs et les précédentes, supérieur à l'erreur expérimentale, met en évidence le rôle de la réabsorption. Sur la figure, les maximums des courbes ont été ajustés; en fait un léger déplacement vers les grandes énergies, du sommet de la bande (2) par rapport à celui de la bande (1) a pu être mis en évidence à l'aide de mesures par rapport à une

même raie de référence Ag $L\beta_1$. Ce déplacement est compatible avec ce que laisse prévoir la correction point par point de la courbe expérimentale (1) compte tenu de la réabsorption.

Dans le deuxième cas d'expérience, nous avons déterminé de plus : largeurs à la base : (A), $5,5 \pm 0,2$ eV; (B) $6,4 \pm 0,2$ eV.

Bande $L\gamma_1$. — A partir des données expérimentales sur les sauts d'absorption L_{II} et L_{III} [3] nous avons été amenées à nous placer dans des conditions d'expérience telles que la valeur estimée pour le parcours X maximal dans l'anticathode soit de l'ordre de 200 à 300 Å. Ceci correspond à une anticathode inclinée de 45° et une tension variant de 4 200 à 4 800 V. Les valeurs obtenues sont alors : largeur à mi-hauteur, $4,8 \pm 0,1$ eV; taux d'asymétrie, 1,10; largeurs à la base : (A) $5,6 \pm 0,2$ eV; (B) $7,0 \pm 0,2$ eV.

La largeur instrumentale estimée en tenant compte des différents élargissements (défaut de focalisation, réflexion cristalline, détecteur, etc.), plus grande pour $L\gamma_1$ que pour $L\beta_2$, reste cependant faible devant la largeur du niveau interne, et très probablement inférieure aux incertitudes de mesures indiquées.

D'autre part l'étude des spectres d'émission K du palladium par B. G. Gokhale [5] semble montrer que les largeurs propres des niveaux L_{II} et L_{III} doivent être très voisines l'une de l'autre. Cependant l'effet Auger pourrait peut-être favoriser une désexcitation du niveau L_{II} et donc l'élargir. Un phénomène de ce type rendrait partiellement compte de la différence observée sur les largeurs de $L\beta_2$ et $L\gamma_1$. Il ne peut pas expliquer la différence d'asymétrie entre ces deux émissions; or ces transitions diffèrent essentiellement par le spin des niveaux internes en jeu. On pourrait donc penser que les états $4\,d^{3/2}$ et $4\,d^{5/2}$ ne sont pas entièrement mélangés dans le métal et qu'il y subsiste un léger couplage spin-orbite. Cette hypothèse devrait avoir des incidences sur les spectres d'absorption L_{II} et L_{III} [6]; or il faut remarquer que les sauts d'absorption sont ici dans le rapport 2 [3].

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) H. W. B. Skinner, F. R. S., T. G. Bullen et J. E. Johnston, *Phil. Mag.*, 7, n° 45, 1954, p. 1070.
(2) C. Bonnelle et C. Mande, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2253.
(3) C. Mande, *Ann. Phys.*, 5, 1960, p. 1559.
(4) S. Raimes, *Phil. Mag.*, 7, n° 45, 1954, p. 727.
(5) B. G. Gokhale, *Ann. Phys.*, 7, 1952, p. 852.
(6) N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc.*, 62, 1949, p. 416.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Le rapport d'embranchement du thorium C* (*bismuth* 212). Note de M. **José Gomes Ferreira** (1), Mlle **Maria Teresa Gonçalves** (2) et Mme **Lidia Ferreira-Salgueiro** (1), présentée par M. Francis Perrin.

Une nouvelle détermination du rapport d'embranchement du thorium C a été réalisée avec des émulsions nucléaires. On a trouvé $\alpha/(\alpha+\beta) = 0,351 \pm 0,006$, en bon accord avec de récents travaux.

Le thorium X se désintègre selon le schéma suivant :

$$\mathrm{ThX} \xrightarrow{\alpha} \mathrm{Tn} \xrightarrow{\alpha} \mathrm{ThA} \xrightarrow{\alpha} \mathrm{ThB} \xrightarrow{\beta} \mathrm{ThC} \begin{cases} \xrightarrow{\beta} \mathrm{ThC'} \xrightarrow{\alpha} \\ \xrightarrow{\alpha} \mathrm{ThC''} \xrightarrow{\beta} \end{cases} \mathrm{ThD}.$$

Plusieurs auteurs [(3) à (10)] ont déterminé le rapport d'embranchement $\alpha/(\alpha+\beta)$ du thorium C, suivant différentes méthodes, mais leurs résultats ne sont pas tout à fait concordants.

En effet, Kovarik et Adams (5) ont trouvé ce rapport égal à $0,337 \pm 0,007$, valeur qui a été généralement acceptée, et récemment Senftle, Farley et Lazar ont proposé la valeur $0,362 \pm 0,006$.

Le présent travail a été réalisé dans le but de faire une nouvelle détermination du rapport $\alpha/(\alpha+\beta)$ en employant les émulsions nucléaires.

Des plaques Ilford G_5, d'épaisseur 200 μ, ont été imprégnées avec une solution de thorium X, préparée de la façon suivante : le thorium X a été séparé d'une solution de nitrate de thorium à 10 % en ajoutant du chlorure de baryum (entraîneur) et en précipitant ensuite le baryum sous forme de carbonate par une solution saturée de carbonate de sodium; le précipité, après centrifugation et lavage, a été dissout dans l'acide chlorhydrique et le pH de la solution a été finalement amené à 5-6 avec de l'hydroxyde de sodium.

Des plaques ont été imprégnées de cette solution pendant 45 mn et maintenues pendant quatre jours dans une atmosphère où l'humidité relative était contrôlée; ensuite elles ont été développées avec un révélateur à Elon.

Le parcours réel des particules α dans l'émulsion a été déterminé à l'aide d'un microscope Cooke, Troughton et Simms avec un grossissement de × 1200 et selon une technique déjà décrite (11).

Nous avons étudié les étoiles à quatre branches provenant de la désintégration successive du thorium X et de ses descendants; la longueur de la branche la plus longue de chaque étoile a été mesurée afin de séparer les étoiles correspondant aux particules α du thorium C′, d'énergie 8,785 MeV (12).

En observant 5 498 étoiles à quatre branches nous en avons trouvé 3 567 qui correspondent au thorium C′, ce qui donne pour le rapport d'embranchement :

$$\frac{\alpha}{\alpha+\beta} = 0,351 \pm 0,006.$$

Ce résultat est en très bon accord avec les valeurs présentées par Marin, Bishop et Halban [6] et par Prosperi et Sciuti [9].

Parmi ces 3 567 étoiles à quatre branches nous n'en avons trouvé qu'une comprenant une particule α de long parcours du thorium C′.

(1) Boursier de l'Instituto para a Alta Cultura (Portugal).
(2) Boursier de la Fondation Calouste Gulbenkian.

(3) E. Marsden et T. Barrat, *Proc. Phys. Soc.*, 24, 1911, p. 50.
(4) L. Meitner et K. Freitag, *Z. Phys.*, 37, 1926, p. 481.
(5) A. F. Kovarik et N. I. Adams, *Phys. Rev.*, 54, 1938, p. 413.
(6) P. Marin, G. R. Bishop et H. Halban, *Proc. Phys. Soc.*, 66 A, 1953, p. 608.
(7) E. F. Senftle, F. A. Farley et N. Lazar, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 1629.
(8) P. R. Evans et N. J. Freeman, *Proc. Phys. Soc.*, 72, 1958, p. 300.
(9) D. Prosperi et S. Sciuti, *Il Nuovo Cim.*, 9, 1958, p. 734.
(10) G. Schupp, H. Daniel, G. W. Eakins et E. N. Jensen, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 189.
(11) J. G. Ferreira, *Gazeta de Fisica*, 3, 1960, p. 231.
(12) A. Rytz, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3156.

RADIOACTIVITÉ. — *Spectrographie des rayons γ par diffraction cristalline.* Note (*) de M. **Marcel Frilley**, présentée par M. Francis Perrin.

J'ai publié en 1929 (1) le principe d'une méthode de spectrographie dont la figure 1 donne le schéma et dont la réalisation mécanique est extrêmement simple.

Cette méthode n'a pu être mise en œuvre à l'époque en raison de la faible sensibilité et du défaut de sélectivité des récepteurs.

Les travaux relatifs à la mesure des λ de rayons γ par diffraction ont été faits le plus souvent par enregistrement des spectres sur plaques photographiques, soit par la méthode du cristal plan tournant de M. de Broglie, soit par celle du cristal courbé de Y. Cauchois. Ces dispositifs exigent, avec des sources de quelques dizaines de millicuries, des poses très longues, pouvant atteindre une ou deux semaines. Un travail récent, portant sur des photons de très grande énergie, a nécessité des expositions de 6 000 C. h. D'autres montages ne peuvent utiliser que des sources très étroites.

L'utilisation de cristaux scintillateurs associés à un photomultiplicateur (ou de compteurs proportionnels), suivis d'un sélecteur d'amplitude, permet maintenant de mesurer les énergies de photons γ par voie électronique, mais le pouvoir séparateur est médiocre et la mesure est peu précise.

Par contre l'association de ce mode de détection avec la diffraction donne des résultats intéressants.

En effet, le système de diffraction étant celui qui est décrit ci-dessus, si l'on explore un certain domaine angulaire on sait dans quelle région d'énergie sont les photons γ susceptibles d'être diffractés. On règle en conséquence la bande du sélecteur d'amplitude, éliminant ainsi tous les rayonnements qui donnent des impulsions non comprises dans cette bande. Lorsque les plans réticulaires forment avec le faisceau incident un angle correspondant à la réflexion sélective d'une des λ présentes dans le rayonnement émis par la source, le taux de comptage diminue. La raie s'inscrit « en négatif » sur l'enregistrement du courant moyen correspondant au rayonnement global qui n'a subi dans le cristal que l'absorption massique non sélective.

La mesure des angles de réflexion ne demande aucun réglage précis. Il suffit de réaliser un mouvement uniforme du cristal et de mesurer l'intervalle de temps qui sépare les deux raies obtenues symétriquement sur les deux faces du système de plans réticulaires utilisé.

L'amplitude de la variation relative du courant enregistré augmente avec l'épaisseur du cristal qui n'est limitée que par l'effet d'absorption non sélective. Celle-ci, en diminuant le courant moyen, augmente le taux de fluctuation. Si ce taux devient trop grand, les raies sont déformées ou masquées.

Le dispositif a été essayé dans des conditions particulièrement simples avec une source de RaD (30 mC environ) en équilibre avec le RaE. Le rayonnement est constitué presque uniquement par la raie de 46,5 ekV du RaD et le fond continu de freinage du RaE.

La surface de la source est 2 × 15 mm et l'on utilise deux canaliseurs multicellulaires de 100 mm de longueur. La section des cellules est

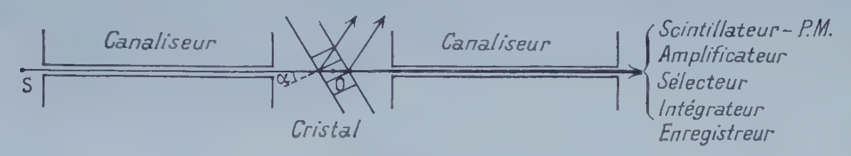
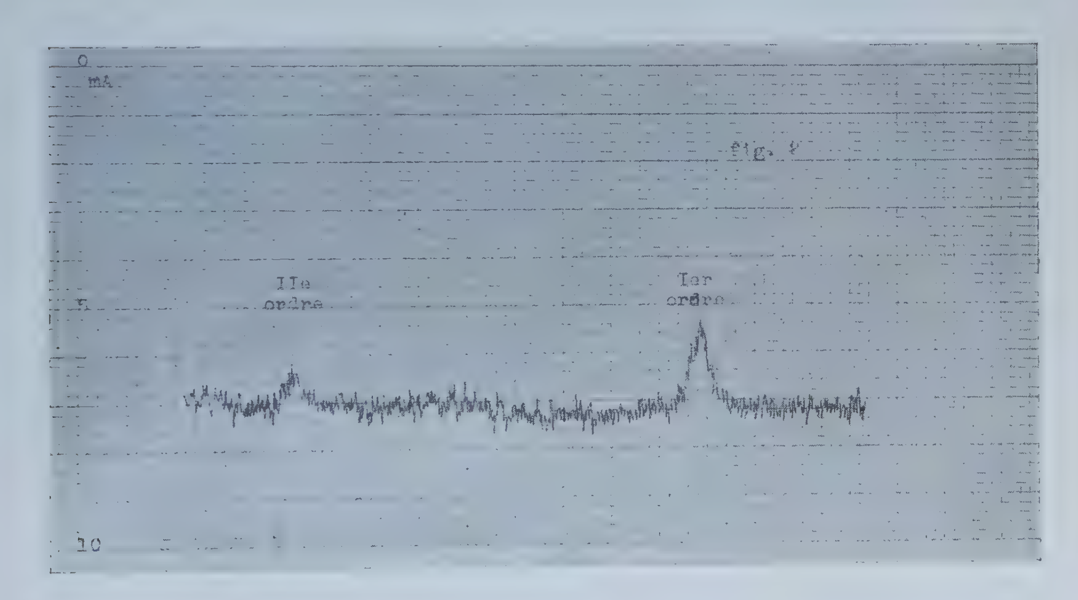


Fig. 1.

de 20 × 0,2 mm, elles sont séparées par des feuilles de 0,1 mm d'épaisseur. L'épaisseur totale des canaliseurs est de 2 mm.

Avec un cristal de ClNa de 6 mm d'épaisseur, en utilisant les plans (100) normaux aux faces de la lame, le taux moyen de comptage est environ 500 c/mn, la « hauteur » de la raie est 25 %.



On distingue bien le second ordre, ce qui indique que dans une même bande de sélecteur qui comprendrait deux raies on pourrait voir une raie dont l'intensité serait de l'ordre de 20 % de la raie principale.

L'enregistrement donné dans la figure 2 a été obtenu avec une vitesse angulaire du cristal d'environ 0,3 degré/h. La mesure des angles n'a pas été faite avec précision dans le montage d'essai actuellement réalisé. Les résultats se groupent bien autour de la valeur qui a été déterminée antérieurement (266 ± 0,13 UX) [2] avec des écarts de l'ordre de 0,5 UX.

La méthode présente l'avantage de permettre l'utilisation de sources de grande surface, l'épaisseur des canaliseurs pouvant être augmentée. Son principal défaut est que le pouvoir séparateur est défini par l'angle d'ouverture du canaliseur et celui-ci ne pourrait être réduit qu'en employant des sources plus intenses.

L'emploi de cristaux courbés présenterait certains avantages. On voit en effet une raie blanche fine dans le faisceau direct lorsqu'on fait le spectre du RaD avec un cristal courbé, mais l'épaisseur du cristal est limitée et le pouvoir réflecteur des plans utilisables est faible.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) M. Frilley, *Ann. Phys.*, 11, 1929, p. 483.

(2) G. T. Ewan et M. A. S. Ross, *Nature*, 170, 1952, p. 760.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Transformations de structure de bioxydes de rhénium anhydre et hydraté.* Note (*) de MM. **Gérard Coeffier**, **Kalésory Traore** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

On met en évidence l'identité de structure, entre $ReO_2, 2H_2O$ obtenu par dismutation du rhénichlorure de potassium, et le perrhénate d'ammonium. Cette même structure apparaît, semble-t-il, dans une phase intermédiaire lors de la thermolyse du perrhénate d'ammonium.

Il existe plusieurs modes d'obtention du bioxyde de rhénium [1] à [4]. Deux formes cristallines de bioxyde anhydre ont déjà été signalées; une variété monoclinique [5] du type MoO_2, et une variété orthorombique [4], [5].

Cinq échantillons de bioxyde ont été préparés en utilisant deux de ces méthodes. Les échantillons I, II, III (*fig.* 1) ont été obtenus par thermolyse du perrhénate d'ammonium respectivement : sous atmosphère d'azote purifié et séché, sous vide permanent de 10^{-2} mm Hg, et sous argon spectroscopiquement pur. Ces décompositions ont été toutes faites à des températures n'excédant pas 400°C, et pendant une durée de 12 h. L'échantillon III a été de plus recuit à 600°C sous vide poussé (10^{-6} mm Hg) pendant 24 h.

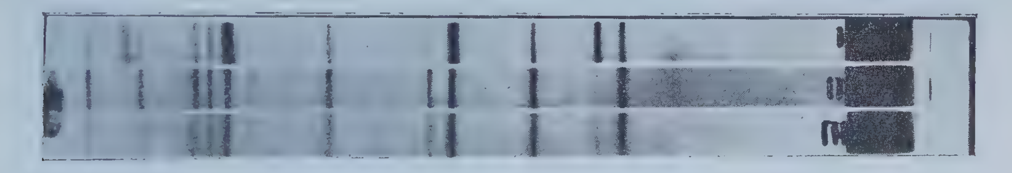


Fig. 1.

Le bioxyde hydraté a été obtenu par dismutation du rhénichlorure de potassium. Par chauffage sous vide aux environs de 500°C pendant une douzaine d'heures on obtient la forme déshydratée.

Les diagrammes de diffraction X de ces produits de composition voisine sont différents. Dans le cas des échantillons obtenus par thermolyse du perrhénate d'ammonium, on observe un affaiblissement progressif de certaines raies, allant jusqu'à leur disparition complète dans certains cas, selon les durées et températures de chauffe. Ceci est particulièrement sensible pour la raie correspondant à l'équidistance 3,39 Å, qui par ailleurs est la seule à ne pas pouvoir être indicée dans l'hypothèse d'une structure orthorombique. Cette équidistance déjà signalée comme caractéristique d'une variété non orthorombique du bioxyde de rhénium [4], ne disparaît pas encore totalement par chauffage sous vide à 600°C pendant 24 h. Ceci dénote que la transformation de structure n'est pas encore complète. On observe également le dédoublement de certaines raies, dédoublement qui disparaît sur le diagramme relatif à l'échantillon recuit (cliché III, *fig.* 1).

Le produit hydraté provenant de l'hydrolyse du rhénichlorure de potassium a une structure totalement différente des trois autres. Son diagramme de diffraction X (*fig.* 2, cliché II) est identique à celui du perrhénate d'ammonium (*fig.* 2, cliché I), dont la structure est du type scheelite [6]. Signalons d'ailleurs que lors de la thermolyse du perrhénate d'ammonium,

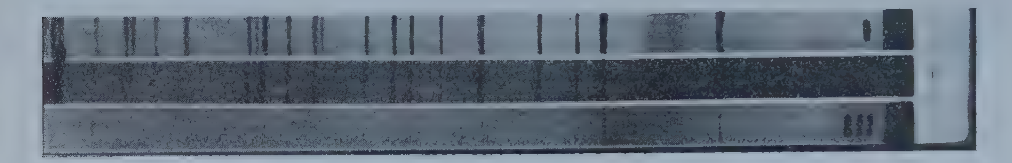


Fig. 2.

on conserve la structure du perrhénate même après une chauffe de 64 h à 300°C (*fig.* 2, cliché III) et bien que la perte de poids de l'échantillon soit déjà les deux tiers de celle attendue pour une décomposition complète.



Fig. 4. Fig. 3.

On peut donc envisager ici aussi le passage par une structure de type scheelite avant l'obtention de ReO_2 orthorombique qui n'apparaît qu'à des températures au moins égales à 400°C.

Si nous voulons interpréter cette structure intermédiaire, rappelons que dans le type scheelite chaque groupe ReO_4 est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par les groupes NH_4^+. Dans le cas de la

structure type scheelite du bioxyde obtenu par dismutation du rhéni-chlorure et répondant sensiblement à la formule ReO_2, $2H_2O$, on peut envisager que les groupes NH_4^+ sont remplacés par des groupes H_3O^+; notons que les mesures de densité du produit hydraté conduisent à envisager 1 mol par maille élémentaire en prenant pour volume de la maille élémentaire le même volume que celui du perrhénate d'ammonium ([6]). L'identité des diagrammes de diffraction X du perrhénate d'ammonium et du produit obtenu par chauffage à 300°C du même perrhénate pourrait s'expliquer dès lors de deux manières différentes : soit qu'à cette température ([4]) une partie de l'azote provenant de la décomposition se trouve retenue dans le réseau, qui est ainsi maintenu dans sa forme primitive, soit qu'une partie de l'eau dégagée lors de la réaction, s'y trouve encore fixée.

Les mêmes différences de structure cristalline ressortent au microscope électronique entre le produit hydraté ayant la structure du perrhénate (*fig.* 3 : ReO_2, $2H_2O$), et celui obtenu par décomposition du perrhénate d'ammonium à plus de 400°C (*fig.* 4 : ReO_2 avec équidistance 3,39 Å).

(*) Séance du 26 juin 1961.

([1]) I. et W. NODDACK, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 181, 1929, p. 32.
([2]) W. BILTZ et G. A. LEHRER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 214, 1933, p. 227.
([3]) S. TRIBALAT, *Rhénium et technétium*, monographie de Chimie physique, Gauthier-Villars, Paris.
([4]) A. DESCHANVRES, *Thèse*, Masson et Cie, Paris, 1959.
([5]) ARNE MAGNELI, *Acta Cristallographica*, 9, part. 12, 1956, p. 981 et 1040.
([6]) J. BEINTEMA, *Z. Kristall.*, 97, 1937, p. 300-322.

(*Laboratoire de Chimie physique du Corps Solide et d'Électrochimie, Faculté des Sciences, Université de Strasbourg.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet de la lumière polarisée circulaire sur une solution de glucose.* Note de M. **Paul Corriez**, présentée par M. Jean Wyart.

Une solution de glucose, dont la composition était la suivante :

Glucose anhydre	200 g
Merseptyl (1) à 1 %	10 ml
Eau distillée quantité suffisante pour	1 000 ml

a été exposée à un faisceau de lumière polarisée circulaire soit droite, soit gauche.

Le dispositif utilisé comportait :

1° une lampe à vapeur de mercure (Philips 500 W; flux lumineux : 15 000 lm environ);

2° une cuve à faces parallèles à circulation d'eau, destinée au refroidissement;

3° un premier polaroïd donnant de la lumière polarisée rectiligne (plan de vibration horizontal);

4° un second polaroïd, quart d'onde, dont l'axe lent était orienté à 45°, dans un sens ou dans l'autre.

Au cours des expositions, qui duraient, jusqu'à 400 h, des prélèvements étaient opérés et des mesures polarimétriques étaient effectuées sur ces prélèvements : les rotations polarimétriques A étaient mesurées en tube de 4 dm de long, pour la raie D du sodium, à l'aide d'un polarimètre Zeiss à cercle gradué à 0° 01.

Les résultats obtenus pour deux séries d'expériences et des irradiations en lumière polarisée circulaire, soit droite, soit gauche, sont donnés dans les tableaux suivants, où figurent les rotations A pour des solutions exposées, et pour des solutions témoins, non exposées.

Lumière polarisée circulaire gauche.

T (h).	A° (solution irradiée).	A_0° (solution témoin).
0	42° 03	42° 03
100	41 92	41 97
200	41 70	41 99
300	41 00	42 00
400	39 66	42 04

Lumière polarisée circulaire droite.

T(h).	A° (solution irradiée).	A° (solution témoin).
0	42°00	42°00
100	44 31	41 90
200	44 89	41 92
300	45 35	41 95
400	45 65	42 00

On peut constater que les rotations A, diminuent avec les temps d'exposition, pour les solutions irradiées en lumière polarisée gauche, et augmentent dans le cas de la lumière circulaire droite.

Ce fait peut être rapproché d'une hypothèse d'Amand Valeur [2] qui expliquait la formation des divers acides lactiques, droit, gauche, ou racémique, lors de la scission de la molécule de glucose en deux molécules d'acide lactique, sous diverses influences.

Cette scission se produirait par oxydation en un groupement carboxyle CO_2H, et par réduction en un groupe méthyl CH_3, des groupes 1, 3, 4 ou 6 du glucose, tout en conservant, pour les deux molécules d'acide lactique formé, les carbones 2 et 5 qui sont tous les deux asymétriques.

En acceptant ce schéma, l'augmentation de la rotation A en lumière circulaire droite, peut être interprétée par la formation d'acide lactique droit, et la diminution de A, observée lors de l'irradiation en lumière circulaire gauche, par la formation d'acide gauche; ceci serait conforme aux principes de Curie sur les causes et les effets dans la symétrie des phénomènes physiques.

La mise en évidence de la formation d'acide lactique, que j'espère réaliser, n'a pas encore été, dans nos essais, mise directement en évidence, mais il faut noter cependant que, systématiquement, le pH des solutions irradiées est inférieur au pH des solutions témoins :

Par exemple :

	pH.
Solution irradiée 200 h	5,45
» témoin »	5,92
» irradiée 400 h	5,20
» témoin »	5,70

(1) Le « merseptyl » est un antiseptique nécessaire pour empêcher l'altération des solutions de glucose par culture ou fermentation.

Il a pour formule :

Acide éthylmercurithiosalicylique	1 g
Monoéthanolamine	1 g
Borate de sodium	0.50
Eau distillée quantité suffisante pour	100 ml

(2) A. Valeur, *Bull. Sc. Pharmacol.*, 23, 1921, p. 252.

(Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, Paris.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Ionisation de l'eau dans un champ électrique intense.* Note (*) de MM. **Georges Brière** et **Noël Félici**, transmise par M. Louis Néel.

A l'aide des valeurs expérimentales de la conductibilité initiale limite obtenues dans l'eau pure, sous des champs atteignant la valeur critique de claquage, on met en évidence l'accroissement de la dissociation du liquide, dû à l'énergie électrostatique fournie par le champ appliqué.

Nous avons vérifié dans une Note précédente [1], que la variation d'enthalpie libre d'ionisation de l'eau pure peut être mise sous la forme $\Delta G = A + (B/\varepsilon)$, dans laquelle le terme B/ε correspond à l'énergie électrostatique de création, puis de séparation des ions résultants. A toute température, sous la pression ordinaire, on trouve ΔG^0 cal $= 16\,250 + 5\,938\ 10^2/\varepsilon(T)$ L'énergie d'ionisation ramenée à une molécule est $W = \Delta G/N = 1{,}043$ eV, à 25°C; dont 0,337 eV d'origine purement électrostatique.

Un champ électrique intense appliqué au liquide doit donc apporter une contribution énergétique ∂W, à l'ionisation d'une molécule. La constante de dissociation dans un champ nul étant donnée par $K_0 = \exp(-W/kT)$, elle devient dans un champ suffisamment élevé : $K = K_0 \exp(\partial W(kT)$; ∂W étant l'apport énergétique électrostatique dû au champ, dont le calcul est analogue à celui de l'émission thermoélectronique renforcée. On trouve

$$\partial W = \frac{e^2}{\varepsilon x_0} + eEx_0 = 2\,e^{\frac{3}{2}}\left(\frac{E}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}$$

et $x_0 = (e/\varepsilon E)^{1/2}$ représente la distance de séparation des ions au maximum de la barrière de potentiel relative à la dissociation.

Notons que cette expression appliquée en 1941 par H. J. Plumley [2] aux diélectriques liquides, non polaires, à l'état pur, trouve ici sa pleine justification car l'eau est effectivement dissociée en l'absence de tout champ extérieur et la valeur de K_0 est bien connue.

Le champ électrique E étant donné en volts par centimètre, on trouve

$$x_0 = \frac{4\,250}{E^{\frac{1}{2}}} \text{ (en Å)}, \qquad \partial W = 85.10^{-6}\,E^{\frac{1}{2}} \text{ (en eV)} \qquad \text{et} \qquad K_{(25^\circ C)} = K_{0(25^\circ C)} \exp\left(32.10^{-4}\,E^{\frac{1}{2}}\right).$$

Nous avons tracé le schéma suivant, pour une valeur de $E = 10^6$ V/cm, alors $x_0 = 4{,}25$ Å (qui est bien supérieur à la somme des rayons ioniques du proton et de l'oxhydrile), $\partial W = 0{,}085$ eV et $K_{25^\circ C} = K_{0,25^\circ C} \times 24{,}5$.

Puisque dans l'eau pure, les ions sont en concentration si faible que leur mobilité est indépendante du champ électrique appliqué, on peut espérer retrouver les variations du taux d'ionisation avec le champ, par la mesure

directe de la conductibilité électrique. Celle-ci est proportionnelle à la racine carrée de K et, par suite,

$$\sigma_l = \sigma_{0,l} \exp\left[\frac{e^{\frac{3}{2}}\left(\frac{E}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}}{kT}\right], \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \qquad \sigma_{0,l} = 5,5 \,.\, 10^{-8}\, \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

et

$$\log_{10} \sigma_l = -7,26 + 6,95 \,.\, 10^{-4} (E_{V/cm})^{\frac{1}{2}}.$$

Des mesures ont été faites avec de l'eau éluée sur résines échangeuses d'ions appropriées, de manière à retrouver la conductibilité minimale indiquée plus haut. La cellule faisant partie intégrante du circuit de recyclage

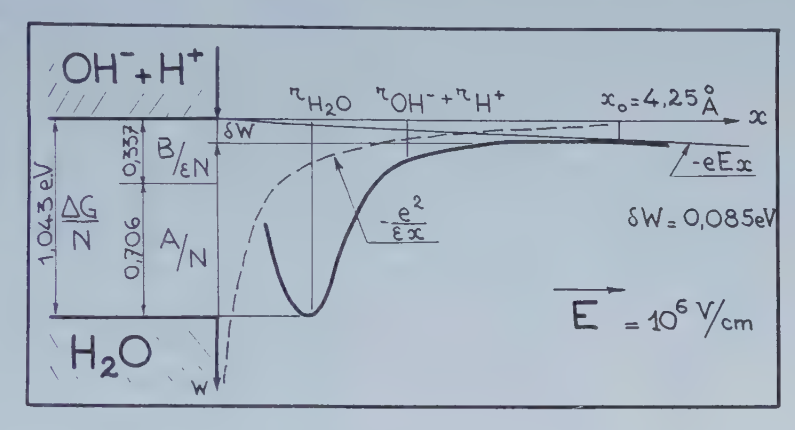


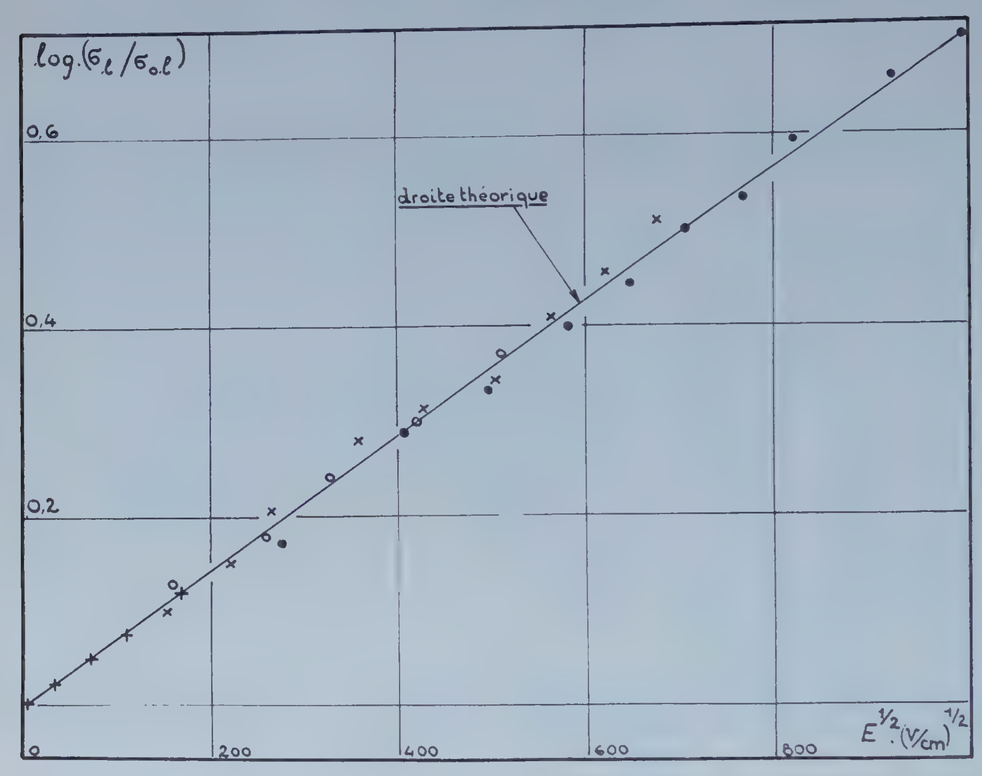
Schéma I. — Barrière de potentiel relative à l'ionisation d'une molécule d'eau à 25°C, dans un champ de 10^6 V/cm.

réalisé en pyrex et téflon, nous avons employé des électrodes d'acier inoxydable, polies, planes et parallèles, dont les bords étaient profilés; leur distance variant de 30 à 1500 μ, une source de tension de 5 000 V permet de dépasser 1 million de volts par centimètre. De tels champs ne peuvent être appliqués au liquide que pendant un intervalle de temps très court, de l'ordre des fractions de milliseconde, ne serait-ce qu'à cause de l'échauffement par effet Joule qui conduirait au claquage thermique. Un générateur d'impulsions a été construit, capable de délivrer un signal haute tension rectangulaire dont la durée est comprise entre 0,5 et 20 μs.

Les valeurs des quantités d'électricité, lues au galvanomètre balistique, pour différentes largeurs d'impulsion unique traversant la cellule, ont montré qu'aux champs très intenses le courant ne demeure constant que pendant les premières microsecondes seulement, puis croît pour devenir, d'une manière discontinue, pratiquement infini lors du claquage.

Ces observations sont en accord avec les hypothèses de W. D. Edwards [3] relatives au claquage de l'eau qu'il a étudié dans des conditions à peu près identiques.

Nous avons relevé les conductibilités initiales sous champ croissant et, malgré les imprécisions inhérentes à de telles mesures très proches du champ critique, nous avons pu obtenir une vérification satisfaisante de l'équation mentionnée plus haut. La courbe suivante le montre.



Courbe II. — Comparaison des valeurs expérimentales obtenues sous différents champs, de la conductibilité électrique de l'eau pure, avec la courbe théorique

$$\log(\sigma_l/\sigma_{0,l}) = 6{,}95.10^{-4}\, E^{1/2} V^{1/2}.\mathrm{cm}^{-1/2}.$$

Écartement des électrodes planes :

1500 μ +, 170 μ O, 80 μ ×, 30 μ ●

Nous voyons ainsi que dans l'eau, l'accroissement de la conductibilité initiale, dû au champ électrique appliqué provient d'une ionisation plus importante du liquide; s'il existe un courant initial sous champ fort, dû à une émission électronique prenant naissance au voisinage des électrodes, il demeure négligeable devant le courant ionique mesuré.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) G. Brière et N. Félici, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1011.

(2) H. J. Plumley, *Phys. Rev.*, 59, 1941, p. 200.

(3) W. D. Edwards, *Canad. J. Phys.*, 29, 1951, p. 310.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

PHYSICOCHIMIE. — *Influence de la vitesse spatiale des gaz réducteurs sur la transformation allotropique du cobalt.* Note (*) de M. **Michel Figlarz**, présentée par M. Paul Pascal.

L'existence de deux variétés allotropiques du cobalt, soit :

— une forme hexagonale compacte α

— une forme cubique à faces centrées β

fut découverte par Hull (1) en 1921.

On sait, à la suite des nombreux travaux qui suivirent cette découverte, que la phase cubique existe seule au-dessus de 500°C environ; néanmoins l'examen d'échantillons d'histoires très diverses montre que d'importantes quantités de la phase β coexistent à froid avec la phase hexagonale et cet état diphasique caractérise généralement le métal.

Edwards, Lipson et Wilson (2) ont établi que la régularité dans le réseau hexagonal, caractérisé par un empilement de couches d'atomes telles que ABAB... pouvait être entachée de défauts d'empilement. La succession des plans d'atomes est alors du type ABAB... ABACAC... ACBABA..., le glissement de couches entières d'atomes introduisant des séquences du type cubique. Les clichés de diffraction sont anormaux à cause de la présence de ces fautes d'empilement dans la phase hexagonale. Ces auteurs ont montré que seules restent nettes les raies pour lesquelles $1/3\,(h-k)$ est entier ou $l = 0$.

L'étude de ce problème a donné lieu à de très nombreux travaux (3) portant sur l'effet des traitements mécaniques à froid et thermiques sur la transformation du cobalt.

Michel et collaborateurs (4) ont mis en lumière le rôle des éléments en insertion sur la transformation allotropique.

Nous avons indiqué précédemment (5), les conditions d'élaboration de poudres de cobalt morphologiquement différentes par décomposition thermique en atmosphère d'hydrogène d'une série de complexes.

La présente étude expose les résultats obtenus quant à l'influence de la vitesse spatiale du gaz réducteur sur la transformation allotropique considérée.

Les poudres sont préparées par pyrolyse jusqu'à 350°C du nitrate carbonatopentammine-cobaltique en atmosphère d'hydrogène ou d'azote hydrogéné à 25 %. On opère avec un four horizontal, la vitesse de chauffe est de 2°C/mn. Les échantillons, 5 g de produit, sont placés dans de grandes nacelles en pyrex (longueur : 110 mm; largeur : 32 mm; hauteur : 25 mm), de façon à travailler sur des couches minces et à prévenir toute surchauffe locale.

Les débits utilisés sont compris pour l'hydrogène entre 30 000 et 850 ml/h et pour l'azote hydrogéné entre 14 200 et 2 800 ml/h.

Les clichés de poudres sont effectués sur les échantillons scellés dans des tubes Lindenman de 3/10e de millimètre de diamètre afin d'éviter un travail mécanique des poudres qui pourrait résulter d'un autre mode de préparation des bâtonnets.

On use d'une chambre Debye-Scherrer standard de 240 mm de diamètre, avec un monochromateur à lame courbée. Les clichés sont effectués avec le rayonnement FeK_α. Les temps de pose sont de 14 h; quelques clichés sont posés 24 h (*fig.* 1). Les intensités des raies sont mesurées par photométrage des clichés (microphotomètre Kodak-Vassy, grandissement 3,5) (*fig.* 2). Le calcul du pourcentage respectif des deux phases est basé sur la méthode de Sage et Guillaud [6] qui utilise les raies (200) et $(10\bar{1}1)$.

L'étude systématique de l'influence de la vitesse spatiale du gaz réducteur montre qu'il est possible de préparer à volonté des échantillons contenant des proportions variables de cobalt cubique (tableaux I et II).

Tableau I.

Débit hydrogène (ml/h).	Cobalt cubique (%).	Débit hydrogène (ml/h).	Cobalt cubique (%).
30 000	0	1 500	65
3 000	10	920	77
2 500	9	850	65
2 000	26		

Pour les débits inférieurs, la réduction est incomplète.

Ces expériences indiquent que le pourcentage de la forme cubique β varie en sens inverse de la vitesse spatiale du gaz.

La réduction par l'azote hydrogéné fait apparaître un phénomène nouveau, le métal obtenu pour des débits inférieurs à 5 000 ml/h environ est *pyrophorique*; il en est de même pour les mélanges cobalt plus oxyde élaborés pour des débits inférieurs à 2 800 ml/h.

Tableau II.

Débit azote hydrogéné (ml/h).	Cobalt cubique (%).	Débit azote hydrogéné (ml/h).	Cobalt cubique (%).
14 200	0	4 700	41 (pyrophorique)
8 000	0	3 700	48 »
5 600	20	2 830	38 »

Les résultats que Michel et collaborateurs [7] ont établis : stabilisation de la forme cubique par insertion d'azote ou d'hydrogène, devraient nous conduire à penser que plus la vitesse du gaz réducteur est grande plus la proportion de cobalt cubique est importante : la variation s'effectue en sens inverse et aux grands débits correspond du cobalt purement hexagonal. Il faut cependant noter qu'intervient ici un autre gaz, résultant de la pyrolyse du complexe : le gaz ammoniac également capable de s'insérer

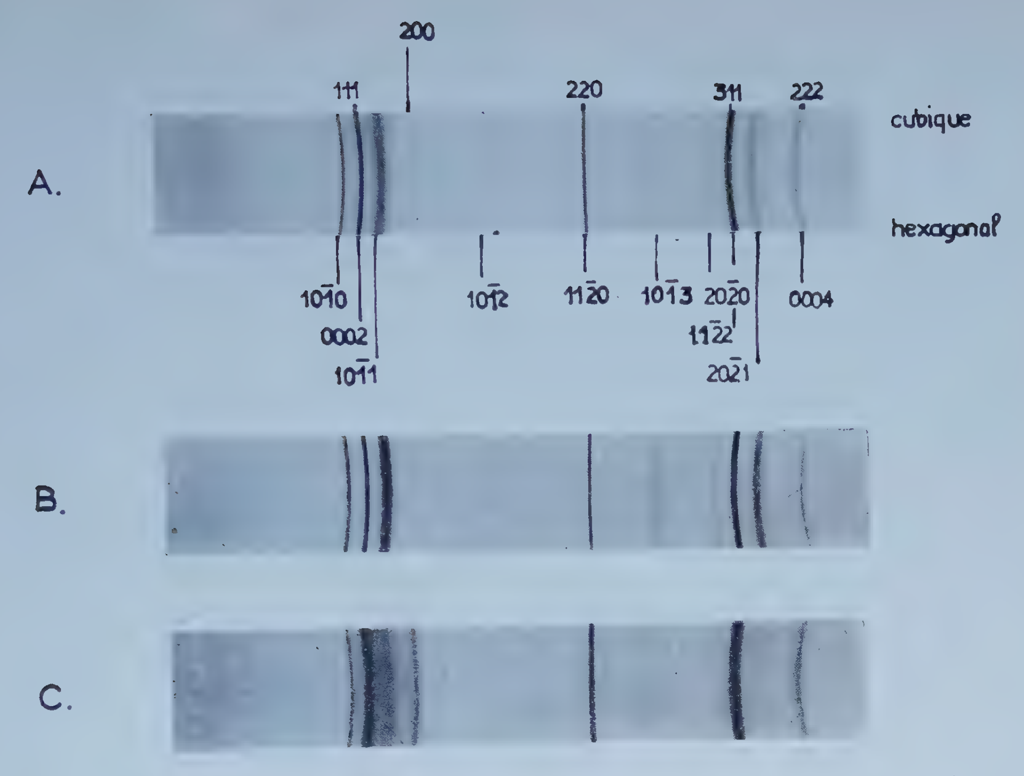


Fig. 1. — A, $D_{N_2+H_2}$ = 5 600 ml/h; B, D_{H_2} = 30 000 ml/h; C, D_{H_2} = 850 ml/h.

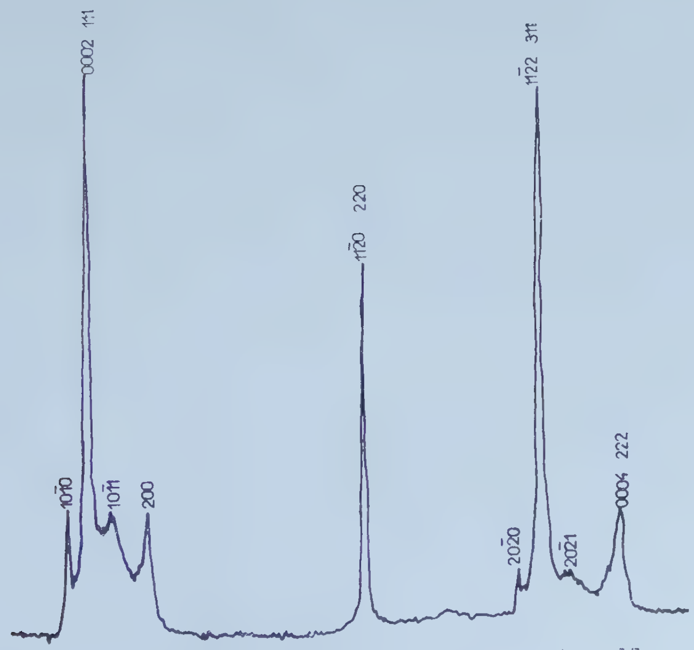


Fig. 2. — Cobalt sous hydrogène : D_{H_2}, 1500 ml/h.
FeK_α monochromatisé, 28 kV, 5 mA, pose : 24 h.

dans le réseau du cobalt. Cet ammoniac ne provoque toutefois pas la nitruration du cobalt obtenue par Terao ([7]) en travaillant sur des couches très minces par passage de gaz ammoniac à des températeurs variables (200-350°C). Nous avons donc effectué des prélèvements réguliers au cours de la décomposition et les clichés de rayons X confirment la non réaction de l'ammoniac.

Le rôle des éléments en insertion semble plus complexe que celui attribué par Michel, puisque permettant des modifications structurales très *variées* de la maille du cobalt.

Jusqu'alors ces variations structurales étaient liées soit à la température de réduction, soit à l'histoire du cobalt préparé; nous avons mis en évidence l'existence d'un troisième facteur d'une très grande souplesse d'emploi : la vitesse spatiale des gaz réducteurs.

(*) Séance du 26 juin 1961.

([1]) A. W. Hull, *Phys. Rev.*, 17, 1921, p. 571.

([2]) O. S. Edwards, H. Lipson et A. J. C. Wilson, *Proc. Roy. Soc.*, 180, 1942 (A), p. 268.

([3]) Parmi lesquels : A. E. Van Arkel, *Reine Metalle*, Berlin, Springer, 1939, p. 330; O. S. Edwards et H. Lipson, *J. Inst. Metals*, 69, 1943, p. 177; A. Lanners et R. Breckpot, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 63, 1954, p. 217; H. Bibring, F. Sebilleau et C. Buckle, *J. Inst. Metal*, 87, 1958, p. 71; C. R. Houska, B. L. Averbach et M. Cohen, *Acta Metallurgica*, 8, 1960, p. 81.

([4]) A. Michel, J. Drain et R. Bridelle, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 107.

([5]) M. Figlarz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 2040.

([6]) M. Sage et Ch. Guillaud, *Rev. Met.*, 47, n° 2, 1950, p. 139.

([7]) N. Terao, *Mémoires Scientifiques, Rev. Metallurg.*, 57, n° 2, 1960, p. 96.

(*Laboratoire de Chimie des Solides, Sorbonne.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Produits d'autoprotolyse de l'éthanol, du n-propanol et de l'isopropanol.* Note (*) de MM. **André Tézé** et **Robert Schaal**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les produits d'autoprotolyse de ces solvants ont été mesurés à 20 et 25°C en utilisant des chaînes d'électrodes du type

$$\text{Pt, H}_2 \mid \text{ROLi, LiCl} \mid \text{AgCl, Ag.}$$

L'utilisation de la chaîne d'électrode du type

$$\text{Pt, H}_2 \mid \text{ROLi, LiCl dans ROH} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$$

permet de calculer les produits d'autoprotolyse de l'éthanol, du *n*-propanol et de l'isopropanol, car les potentiels normaux de l'électrode à chlorure d'argent y ont été mesurés récemment à 20 et 25° (1). Cette pile avait déjà été employée pour mesurer le produit ionique de l'eau (2), mais actuellement, seul le produit d'autoprotolyse de l'éthanol à 25°C a été déterminé par Danner (3), en utilisant des chaînes avec jonction liquide ($K_S = 7{,}8.10^{-20}$).

La force électromotrice de la chaîne ci-dessus est donnée par la formule

$$E = \pi^0_{\text{AgCl}} + \frac{RT}{F}\,\text{Log}\,\frac{m_{\text{RO}^-}}{m_{\text{Cl}^-}} + \frac{RT}{F}\,\text{Log}\,\frac{\gamma_{\text{RO}^-}}{\gamma_{\text{Cl}^-}\,a^2_{\text{ROH}}} - \frac{RT}{F}\,\text{Log}\,K_S$$

en appelant a_{ROH} l'activité des molécules d'alcool non dissociées, K_S le produit des activités $(\text{RO}^-).(\text{ROH}_2^+)$ de l'équilibre

$$2\,\text{ROH} \rightleftharpoons \text{RO}^- + \text{ROH}_2^+$$

et γ les coefficients d'activité individuels des ions.

Lorsque la force ionique du milieu tend vers zéro, cette activité, a_{ROH}, tend vers 1 (solvant pur) et le terme en coefficient d'activité s'annule. La meilleure méthode d'extrapolation a été décrite par Harned (2) : elle consiste à porter

$$Y = \frac{(E - \pi^0)\,F}{2{,}303\,RT} + \log\frac{m_{\text{Cl}}}{m_{\text{RO}}}$$

qui est pratiquement proportionnel à μ ($\mu = 1/2\, m_i z_i^2$ = force ionique).

Le produit d'autoprotolyse est déterminé par extrapolation linéaire.

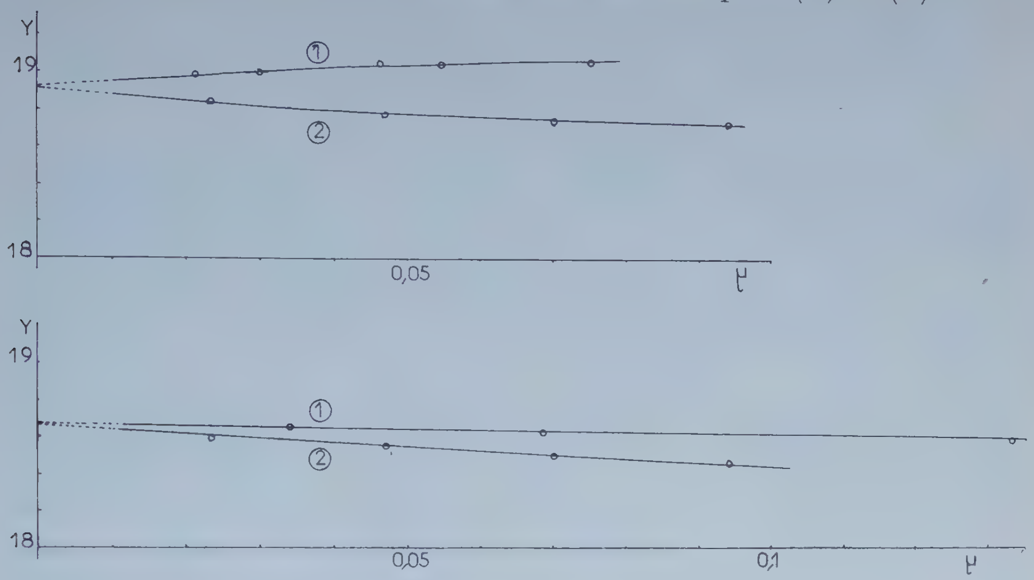
Dans le cas de l'éthanol, deux piles différentes ont été étudiées :

(A) $\text{Pt, H}_2 \mid \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa, NaCl} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag,}$

(B) $\text{Pt, H}_2 \mid \text{C}_2\text{H}_5\text{OLi, LiCl} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag.}$

Pour les deux autres alcools, seules les chaînes du type (B) ont pu être utilisées, par suite de l'insolubilité du chlorure de sodium.

Sur la figure nous avons représenté les résultats obtenus pour l'éthanol aux deux températures de 20 et 25° par les deux piles (A) et (B).



Les résultats obtenus dans le propanol et l'isopropanol sont indiqués dans les tableaux I et II.

TABLEAU I. — *Propanol*

t (°C).	m_{Cl^-}.	m_{RO^-}.	$\log \frac{m_{Cl}}{m_{RO^-}}$.	E.	$\frac{E - \pi^0}{k}$.	μ.	Y.
20	0,0107	0,0144	—0,129	1,0390	19,44	0,0251	19,31
	0,0188	0,0216	—0,058	1,0330	19,34	0,0404	19,28
	0,0268	0,0216	0,094	1,0240	19,19	0,0484	19,28
	0,0348	0,0360	—0,016	1,0300	19,29	0,0708	19,27
	0,0456	0,0432	0,024	1,0270	19,24	0,0888	19,26
25	0,00805	0,0072	0,048	1,0325	19,18	0,01525	19,23
	0,0161	0,0144	0,048	1,0315	19,15	0,0305	19,20
	0,0268	0,0288	—0,032	1,0350	19,22	0,0556	19,19
	0,0348	0,036	—0,014	1,0340	19,21	0,0708	19,19

TABLEAU II. — *Isopropanol.*

t (°C).	m_{Cl^-}.	m_{RO}.	$\log \frac{m_{Cl^-}}{m_{RO^-}}$.	E.	$\frac{E - \pi^0}{k}$.	μ.	Y.
20	0,0099	0,0048	0,315	1,0900	20,45	0,0147	20,76
	0,008	0,009	—0,052	1,1075	20,75	0,017	20,70
	0,019	0,0042	0,655	1,0670	20,05	0,0232	20,71
	0,0099	0,0154	·0,19	1,1155	20,90	0,0253	20,71
	0,0199	0,0076	0,418	1,0790	20,26	0,0275	20,68
	0,0295	0,003	1	1,0430	19,64	0,0325	20,64
25	0,0078	0,007	0,046	1,0880	20,46	0,0148	20,50
	0,008	0,014	—0,244	1,1000	20,66	0,022	20,42
	0,0199	0,014	0,153	1,0750	20,24	0,0339	20,38
	0,0199	0,021	—0,022	1,0800	20,32	0,0409	20,30
	0,0299	0,0259	0,039	1,0730	20,20	0,0558	20,24

Les valeurs de pK_s et K_s à 20 et 25°, exprimées en molalités et en molarités, sont indiquées dans le tableau III.

TABLEAU III.

		20°.		25°.	
		mole².l⁻².	mole².kg⁻².	mole².l⁻².	mole².kg⁻².
Éthanol	pK_s	19,15	18,95	18,88	18,67
	K_s	$7,1 \cdot 10^{-20}$	$1,12 \cdot 10^{-19}$	$1,32 \cdot 10^{-19}$	$2,14 \cdot 10^{-19}$
Propanol	pK_s	19,52	19,33	19,43	19,24
	K_s	$3,02 \cdot 10^{-20}$	$4,67 \cdot 10^{-20}$	$3,72 \cdot 10^{-20}$	$5,75 \cdot 10^{-20}$
Isopropanol	pK_s	21,05	20,84	20,80	20,58
	K_s	$8,9 \cdot 10^{-22}$	$1,45 \cdot 10^{-21}$	$1,59 \cdot 10^{-21}$	$2,63 \cdot 10^{-21}$

La valeur trouvée pour l'éthanol à 25° est un peu supérieure en K_s à celle donnée par Danner et en diffère environ de $\Delta pK_s = 0,23$. L'isopropanol présente un produit d'autoprotolyse nettement plus faible (100 fois environ) ce qui correspond aux différences d'acidité constatées entre ces alcools [4], [5], en admettant que leurs basicités sont du même ordre.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) A. TÉZÉ et R. SCHAAL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3995.

(2) H. S. HARNED et B. B. OWENS, *The physical Chemistry of electrolytic Solutions*, New-York, 1950.

(3) P. S. DANNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 2832.

(4) C. VERMESSE-JACQUINOT, R. SCHAAL et P. RUMPF, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 2030.

(5) C. GADET, R. SCHAAL, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2171.

(*Laboratoire de Chimie*, IV, *P. C. B.*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude de l'effet Peltier électrolytique sur le système amalgame de zinc-sulfate de zinc.* Note (*) de M. **Yves Thouvenin**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous définissons la chaleur molaire de Peltier électrolytique Π_i comme étant la quantité de chaleur mise en jeu par passage réversible, du sein d'une phase I au sein d'une autre phase II, d'une mole de l'ion i électroactif déterminant la tension de l'électrode I/II.

La grandeur accessible expérimentalement comporte deux parties distinctes :

1. La chaleur molaire de transfert L_i mise en jeu par passage, de I vers II, d'une mole de l'ion i, de valence z_i, au travers la double couche électrochimique

$$L_i = T\,\Delta S_i = -T\left(\frac{\partial\,\Delta G_i}{\partial\,T}\right)_p = -T\,\frac{\partial(\mu_i^{I} - \mu_i^{II})}{\partial T} = -z_i F T\,\frac{\partial(\varphi^{I} - \varphi^{II})}{\partial T};$$

μ_i^I et μ_i^{II} sont les potentiels chimiques de l'ion i dans I et II;
φ^I et φ^{II} sont les potentiels électriques intérieurs des phases I et II;
ΔS_i est la variation d'entropie de la réaction électrochimique globale (comprenant le transfert proprement dit aussi bien que l'électrocristallisation, l'hydratation, la diffusion, etc.) et ΔG_i l'enthalpie libre chimique de la réaction.

2. Parce qu'une électrode est un système thermodynamique ouvert, on doit tenir compte des échanges énergétiques de ce système avec son entourage. Lors de la mesure expérimentale de Π_i par exemple, par suite du passage d'un courant, chacun des ions qui participe au transport du courant, proportionnellement à sa mobilité, se déplace au sein de l'une ou l'autre phase. Ainsi, par polarisation anodique, les différents anions de la solution se dirigent vers l'électrode, les cations s'en éloignent tandis que, dans la phase métallique, les électrons s'éloignent de l'interface. On appelle chaleur molaire de transport Q_i^* la quantité de chaleur reçue par le système ouvert, à température et pression constantes, pour chaque mole du constituant i quittant le système.

Selon la théorie de E. Lange [1], la chaleur de Peltier électrolytique pour l'électrode amalgame de zinc (I)-solution (II) de sulfate de zinc en présence de sulfate de sodium normal (en tant qu'électrolyte support) peut s'exprimer de la manière suivante :

$$(1)\qquad \Pi^{I/II}_{Zn^{++}} = 2\,FT\,\frac{\partial(\varphi^{I} - \varphi^{II})}{\partial T} - 2\,Q_e^{*I} - 2\,t_{Na^+}\,Q^{*II}_{Na^+} + t_{SO_4^{=}}\,Q^{*II}_{SO_4^{=}},$$

t_{Na^+} et $t_{SO_4^=}$ sont les nombres de transport des ions Na^+ et $SO_4^{=}$, négligeant ainsi la contribution des ions Zn^{++} au transport du courant dans la

phase II (²), comme celle des ions zinc dans la phase métallique. Q_e^{*I}, $Q_{Na^+}^{*II}$, $Q_{SO_4^{=}}^{*II}$ sont les chaleurs molaires de transport de l'électron et des ions Na^+ et $SO_4^{=}$ dans leur phase respective.

Dans une Note antérieure (³), nous avons indiqué notre méthode de

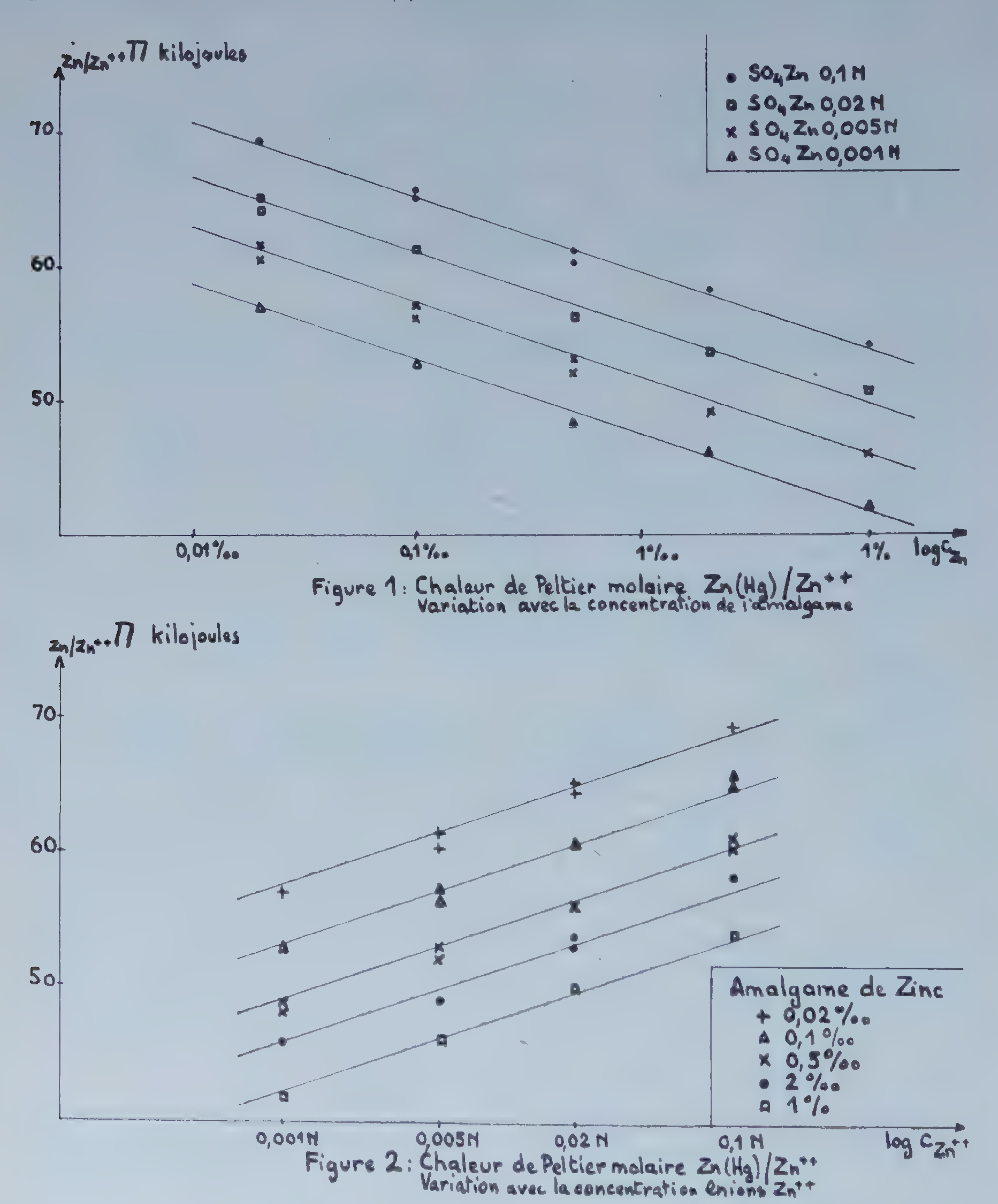


Figure 1 : Chaleur de Peltier molaire Zn(Hg)/Zn⁺⁺
Variation avec la concentration de l'amalgame

Figure 2 : Chaleur de Peltier molaire Zn(Hg)/Zn⁺⁺
Variation avec la concentration en ions Zn⁺⁺

mesure de telles chaleurs de Peltier électrolytiques. Nous donnons ci-dessous les résultats obtenus pour le système Zn (Hg)/SO_4Zn, SO_4Na_2N.

Les figures 1 et 2 montrent les variations de $\Pi_{Zn^{++}}^{I,II}$ avec $\log c_{Zn}$ et $\log c_{Zn^{++}}$ à la température de 30°C, c_{Zn} étant la concentration en atomes zinc dans la phase amalgame, $c_{Zn^{++}}$ la concentration des ions zinc dans la solution.

Les pentes des droites obtenues sont respectivement — 5,8 et + 5,8 kJ/unité logarithmique. Il faut remarquer la très grande précision des mesures sur l'ensemble desquelles les pentes sont déterminées à ± 0,05 kJ/unité logarithmique.

Compte tenu de la loi de Nernst :

$$(2)\qquad \varphi^{\mathrm{I}} - \varphi^{\mathrm{II}} = \Delta\varphi_0 - \frac{RT}{2F}\ln\frac{[Zn]}{[Zn^{++}]} = \Delta\varphi_0 - \frac{RT}{2F}\left[\ln\frac{f_{Zn}}{f_{Zn^{++}}} + \ln\frac{c_{Zn}}{c_{Zn^{++}}}\right],$$

où $\Delta\varphi_0$ est le potentiel normal du système.

f_{Zn} et $f_{Zn^{++}}$ sont les coefficients d'activité, constants d'ailleurs dans les conditions de nos expériences; on obtient d'après (1) :

$$(3)\qquad \frac{d\Pi^{\mathrm{I/II}}_{Zn^{++}}}{d\log c_{Zn}} = -2{,}3RT + \sum\frac{dQ^*}{d\log c_{Zn}}.$$

Le deuxième terme de l'expression (3) est nul. En effet, nous avons négligé dans (1) la contribution de l'ion électroactif au transport du courant dans les phases. Dans cette approximation, les trois derniers termes de l'expression (1) sont indépendants des concentrations c_{Zn} et $c_{Zn^{++}}$.

Pour T = 30°C, on trouve alors

$$\frac{d\Pi^{\mathrm{I\,II}}_{Zn^{++}}}{d\log c_{Zn}} = -5{,}8\ \text{kJ/unité logarithmique},$$

$$\frac{d\Pi^{\mathrm{I/II}}_{Zn^{++}}}{d\log c_{Zn^{++}}} = +5{,}8\ \text{kJ/unité logarithmique}.$$

On constate donc sur ce point l'accord entre la théorie et l'expérience.

Il reste néanmoins, pour vérifier la théorie de E. Lange, à mettre en évidence les chaleurs de transport, ce qui pourra être fait en étudiant l'influence de l'électrolyte support et l'influence de la température sur la chaleur de Peltier électrolytique.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) E. Lange, *Hand. der Experimentallphysik*, 12, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1933.

(2) Le calcul montre que dans le domaine de nos expériences, la contribution des ions zinc au transport du courant est au maximum de l'ordre de 1 %.

(3) Y. Thouvenin et M. Bonnemay, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 956.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ÉLECTRONIQUE. — *Antagonisme* K^+/Na^+ *et* Ca^{2+}/Mg^{2+} *comme bioactivateurs*. Note (*) de Mme **André Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les cations monovalents Na^+ et K^+ ainsi que les cations bivalents Mg^{2+} et Ca^{2+} sont antagonistes dans un certain nombre de réactions chimiques. Ainsi la conduction nerveuse et la contraction musculaire sont des phénomènes physiologiques accompagnés de réactions chimiques où interviennent, entre autres, les composés phosphates dits « à liaisons riches » et les cations métalliques considérés. C'est pourquoi j'ai fait une étude théorique des complexes formés par les molécules spécifiques et les cations physiologiquement activateurs ou inhibiteurs.

1. Phosphocréatine. — La phosphocréatine et l'adénosine triphosphate (ATP) sont constamment dissociées et resynthétisées au cours de la contraction musculaire. Ces réactions permettent la phosphorylation de la partie active des fibres musculaires : l'actomyosine.

1° *Calcul des charges :*

	Métal.	O.	P.	NH.	C.	NH_2.
Phosphocréatine libre......	—	—0,92	+0,885	+0,082	—0,25	+0,20
Phosphocréatine-Mg^{2+}.....	—0,167	—0,831	+0,891	+0,296	—0,275	+0,087
» Ca^{2+}......	—0,073	—0,883	+0,877	+0,288	—0,294	+0,085
» K^+.......	—0,0004	—0,920	+0,855	+0,276	—0,292	+0,082

Le groupement NH lié à P devient plus fortement positif dans le complexe activé par cation métallique. Ce qui amène la dissociation entre P et N et la formation de créatine et de H_2PO_3.

2° *Énergie de stabilisation du complexe activé.* — Elle est mesurée par la différence entre l'énergie de résonance du complexe molécule coordonnée-métal et l'énergie de résonance de la molécule libre. Plus cette différence d'énergie est grande (en valeur absolue) plus le complexe formé est stable donc moins la vitesse de réaction est grande :

Complexe Mg^{2+}.	Complexe Ca^{2+}.	Complexe K^+.
17,32 kc	13,54 kc	0,16 kc

3° *Énergie de dissociation.* — Différence entre l'énergie de résonance du complexe phosphocréatine-métal et celle du complexe créatine-métal-P :

Activateur Mg^{2+}.	Activateur Ca^{2+}.	Activateur K^+.
+53,52 kc	+45,65 kc	+36,01 kc

Les niveaux d'énergie étant plus bas dans le complexe créatine-métal-P, c'est vers cet état que tend le complexe activé. La réaction est exothermique et la différence d'énergie calculée étant la plus grande (en valeur absolue) avec Mg^{2+} c'est ce cation qui est le meilleur bioactivateur de la réaction de dissociation.

2. **Phosphate de carboxyle.** — Un grand nombre de réactions physiologiques sont liées à la formation ou à la dissociation de la liaison

$$\begin{array}{c} \quad\quad\quad\quad O \\ \quad\quad\quad\quad | \\ R—P—O—C—R' \end{array}$$

où R' peut être une molécule telle que le glucose ou l'actomyosine dont tous les atomes ne sont pas forcément dans le plan des atomes de liaison avec le cation.

Calcul des charges :

	M.	O.	O.	P.	O_{PC}.	C.	O.
Mg^{2+}..........	—0,22	—0,74	—0,80	+0,82	+0,42	+0,77	—0,25
Ca^{2+}..........	—0,07	+0,23	—0,58	+0,78	—0,40	+0,75	—0,71
K^{+}..........	—0,04	+0,20	—0,66	+0,779	—0,33	+0,75	—0,71
Na^{+}..........	—0,005	+0,34	—0,296	+0,862	—0,845	+0,74	—0,798

Le calcul des charges montre que dans le complexe avec Mg^{2+} une rupture de liaison doit intervenir entre P et O_{PC}. Au contraire pour les autres cations O_{PC} est négatif. Mg^{2+} est un bioactivateur de la dissociation alors que les autres sont inhibiteurs. Ca^{2+} et Na^{+} sont d'après les calculs bioactivateurs de la réaction de synthèse entre CO et un groupement phosphate.

3. **Phosphoénolpyruvate.** — Dans un nerf empoisonné, le transport de Na^{+} est rétabli en injectant dans l'axone des composés phosphates à énergie riche. Mais seuls l'arginine phosphate et le phosphoénolpyruvate [1] peuvent rétablir le transport ionique avec le rapport normal Na^{+}/K^{+}. Tous les composés phosphates peuvent fournir un groupement phosphate et une énergie assez élevée, mais de plus dans le phosphoénolpyruvate, la partie énolpyruvate est également dissociable.

1° *Calcul des charges :*

	O_H.	CO.	CH_2.	C.	Métal.	O_{PC}.	O.	P.	O.
Mg^{2+}...	+0,03	+0,04	+0,75	—0,68	—0,29	—0,52	+0,38	+0,82	—0,52
Ca^{2+}...	+0,03	—0,007	+0,762	—0,74	—0,08	—0,55	+0,34	+0,81	—0,55
K^{+}.....	+0,03	—0,025	+0,75	—0,75	—0,03	—0,52	+0,22	+0,82	—0,52
Na^{+}....	+0,02	+0,019	+0,75	—0,75	—0,005	+0,4	—0,05	+0,6	—0,99

Les cations Mg^{2+} et Ca^{2+} ne peuvent provoquer la dissociation du phosphoénolpyruvate. Par contre Na^{+} rend positif l'oxygène de liaison.

4. **Acétyl-choline.** — C'est une substance servant de transmetteur chimique aux synapses entre deux neurones ou entre un muscle et un nerf. Cette substance est synthétisée à l'intérieur de l'axone et semble être en rapport avec les échanges ioniques K^{+}/Na^{+} à travers la membrane.

Le calcul des charges semble peu différent pour les complexes Na^{+} et K^{+}. L'énergie de stabilisation du complexe activé est faible : 0,16 Kc pour K^{+} et 16 Kc pour Na^{+}.

L'énergie de dissociation. — Dans la réaction

$$\text{acétyl-choline} \xrightarrow{M} \text{acétyl} + \text{choline}$$

L'énergie de résonance est plus basse dans le complexe acétyl-choline-M^+. Les deux cations donnent une réaction de synthèse mais cependant beaucoup plus marquée pour K^+ :

$$K^+ : \ +58,847 \text{ kc} \quad \text{et} \quad Na^+ : \ +26,115 \text{ kc}.$$

5. Acétyl-choline-P. — En associant la réaction de dissociation de l'acétyl-choline avec celle d'un composé phosphate tel que :

$$\text{R-acétyl-P} + \text{choline} \xrightarrow{M^+} \text{acétyl-choline} + \text{P} \sim \text{R}.$$

Pour K^+ on obtient toujours une réaction de synthèse mais avec une énergie moindre : 13,87 kc.

Pour Na^+ au contraire la réaction se fait alors dans le sens de la dissociation avec une énergie exothermique de 41,27 kc.

Discussion. — 1° Dans le métabolisme de la fibre musculaire il semble que ce soit l'antagonisme entre Mg^{2+} et Ca^{2+} qui soit à considérer. Ces cations divalents donnent des complexes de coordination 6. Ils forment des complexes activés de transfert de charge « interniveaux substrats » (²) provoquant des transphosphorylations. Mais alors que Mg^{2+} est le bioactivateur de la dissociation de l'ATP et de la phosphocréatine, il inhibe la fixation d'un groupement phosphate sur un groupement CO. Au contraire Ca^{2+} active la fixation d'un groupement phosphate sur CO, que ce soit sur un glucose, que ce soit un groupement phénol de la myosine.

2° Dans le métabolisme du nerf interviennent les deux cations monovalents K^+ et Na^+. Il semble qu'ils activent surtout les réactions de « transacétylation ». Cependant K^+ est actif dans l'acétylation de la choline alors que Na^+ active la fixation du groupement acétyl sur un groupement accepteur, soit phosphate, soit SH. Il intervient dans les réactions enzymatiques d'acétyl-kinase avec comme transporteur la coenzyme A. Alors que K^+ est le bioactivateur de la choline-acétylase.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(¹) P. C. Caldwell, A. L. Hodgkin, R. D. Keynes et T. I. Shaw, *J. Physiol.*, 152, 1960, p. 561-590.

(²) A. Goudot, *Cahiers de Physique*, 122, 1960, p. 1-20.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Influence de la pression sur la vitesse normale de déflagration des mélanges n-butane-air.* Note de Mlle **Michèle Le Foll** et M. **Jean Combourieu**, présentée par M. Paul Pascal.

La vitesse normale de déflagration des mélanges *n*-butane-air augmente lorsqu'on abaisse la pression : les exposants trouvés pour la loi de variation de la vitesse en fonction de la pression varient entre — 0,14 et — 0,25 suivant la concentration.

La méthode du tube vertical, déjà utilisée pour les premiers termes des hydrocarbures saturés et non saturés, avec l'air ou l'oxygène comme comburant (1), a été appliquée ici à la mesure des vitesses de déflagration, V_f, des mélanges *n*-butane-air jusqu'à présent moins étudiés (2), (3). L'influence de la pression sur V_f était considérée comme faible par Gaydon et Wolfhard (4), comme pour les mélanges acétylène-air. L'exposant n de la loi expérimentale $V_f \simeq kp^n$ (où p est la pression) est effectivement nul dans ce dernier cas (1). Il n'en est pas de même pour les mélanges butane-air de vitesses de flammes nettement plus petites. Aux basses pressions, pour que les mesures de vitesses soient comparables, il est nécessaire que le refroidissement du front de flamme par les parois soit également faible aux différentes pressions où l'on opère. Nous avons montré (1), (5) qu'avec un tube vertical de diamètre d donné, il faut atteindre la pression, p_{lim}, la plus élevée pour laquelle le front de flamme est encore symétrique et stable. Le produit $p_{\text{lim}}\, d^2$ est sensiblement constant pour un mélange de concentration et un sens de propagation donnés. En propagation ascendante nous avons obtenu les résultats suivants avec deux tubes de diamètres 3,69 et 7,67 cm, diaphragmés à l'extrémité d'inflammation qui est ouverte sur une réserve d'azote de grand volume à la même pression que le mélange combustible.

% *n*-butane (vol.)...	2,4.		3,13 (stœch.).		3,4.		4.		5.	
p_{lim} (mm Hg).....	710	173	550	104	460	110	470	110	660	148
V_f (cm/s).......	21,2	30,2	35,8	49,4	38,3	46,9	31,0	41,4	11,9	17,3
n..............	—0,25		—0,19		—0,14		—0,20		—0,25	

Nous avons étudié les mêmes mélanges en propagation descendante : le sens de propagation n'a pas d'influence sensible sur les valeurs des vitesses normales de flammes. On retrouve les exposants n négatifs obtenus en propagation ascendante mais avec une précision moins bonne en raison de l'instabilité beaucoup plus grande des fronts de flammes descendants, instabilité qui impose l'emploi des tubes plus étroits. Nous n'avons pu mesurer l'influence de p sur V_f en propagation descendante dans le cas du mélange à 5 % à cause du caractère fortement cellulaire du front de flamme. Les analogies avec les mélanges propane-air sont nombreuses : maximum de vitesse décalé vers les mélanges plus riches en hydrocarbure

que le stœchiométrique; dans le domaine de pression utilisé les exposants moyens n sont voisins (ou légèrement moins négatifs) à concentration stœchiométrique égale. L'exposant $n = -1/4$ prévu par la théorie approchée de Tanford et Pease (diffusion des radicaux H) (6) se trouve de part et d'autre du stœchiométrique, alors que pour les mélanges les plus pauvres la propagation de la flamme semble être surtout thermique (*voir* méthode du brûleur à flamme plate). Suivant les théories thermiques (7) l'ordre global de la réaction ν varierait entre 1,50 et 1,72 $[n = (\nu/2) - 1]$.

Nous avons cherché, d'autre part, quel était l'effet de l'addition d'hydrogène sur la structure des fronts de flammes descendants : 5 % de H_2, en volume, ajouté au mélange pauvre 2,4 %, augmente l'instabilité de la flamme, sans faire apparaître de cellules. La même quantité de H_2 ajoutée au mélange riche à 5 % ne fait pas disparaître la structure cellulaire comme le suggéraient les expériences de Markstein (8).

(1) J. Combourieu, *Thèse*, Paris, 1960; *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 15, 1960, p. 1-102.
(2) M. Le Foll, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1960.
(3) K. Wohl et N. M. Kapp, *Project Meteor*, Rep. U. A. C., 42, 1949.
(4) A. G. Gaydon et H. G. Wolfhard, *Proc. Roy. Soc.*, A 196, 1949, p. 105.
(5) J. Combourieu et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 802.
(6) C. Tanford et R. N. Pease, *J. Chem. Phys.*, 15, 1947, p. 431.
(7) D. A. Frank-Kamenetskii, *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics*, Princeton University Press, 1955, p. 226.
(8) G. H. Markstein, 4th *Symposium on Combustion*, Williams and Wilkins, 1953, p. 44.

(*Sorbonne, Laboratoire de Chimie générale.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Solutions solides de l'oxyde mixte* Li Fe O_2 *avec divers oxydes du type* Na Cl. Note (*) de M. **Michel Fayard**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les solutions solides de divers oxydes de métaux de transition du type Na Cl ont été étudiées par de nombreux auteurs et l'on a pu constater que la loi de Végard était suivie avec une très bonne précision. Citons dans les travaux récents par exemple Robin [1], Johnston et coll. [2]. Ces derniers auteurs étudiant le système $Li_x[Co_y Ni_{(1-y)}]$ $(1-x)$ O trouvèrent des écarts à la loi de Végard attribuables à des phénomènes d'oxydoréduction.

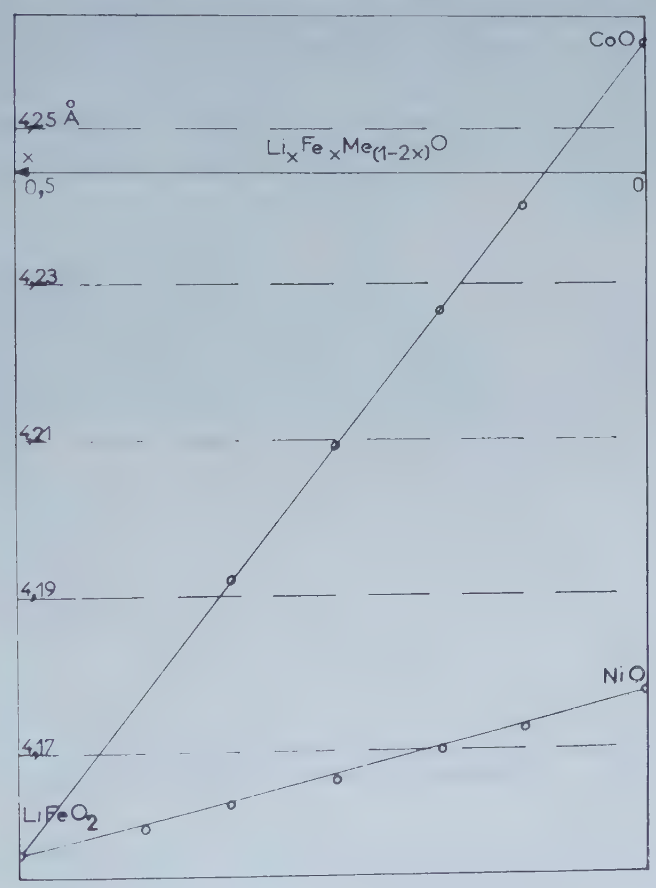


Fig. 1. — Paramètre des solutions solides $LiFeO_2$-Ni_2O_2 et $LiFeO_2$-Co_2O_2.

L'étude des solutions solides de Li FeO_2 avec divers oxydes avait été abordée par Kordes [3]. Collongues et Chaudron [4] notèrent que le système FeO-$LiFeO_2$ suit la loi de Végard.

Nous avons réalisé des solutions solides de $LiFeO_2$ avec NiO, CoO et MgO. Les réactions se font dans l'état solide. Ces oxydes sont mélangés, comprimés et chauffés à l'air. Dans le cas de CoO on a aussi effectué le traitement thermique sous argon.

Le dosage des métaux de transition est réalisé par complexométrie. On a vérifié par spectroscopie de flamme que le départ de lithium n'excédait pas 2 à 3 % et un excès de lithium correspondant fut incorporé aux produits de départ.

Les paramètres cristallins de tous ces corps cubiques ont été mesurés avec un diffractomètre à compteur sur la même interférence pour un

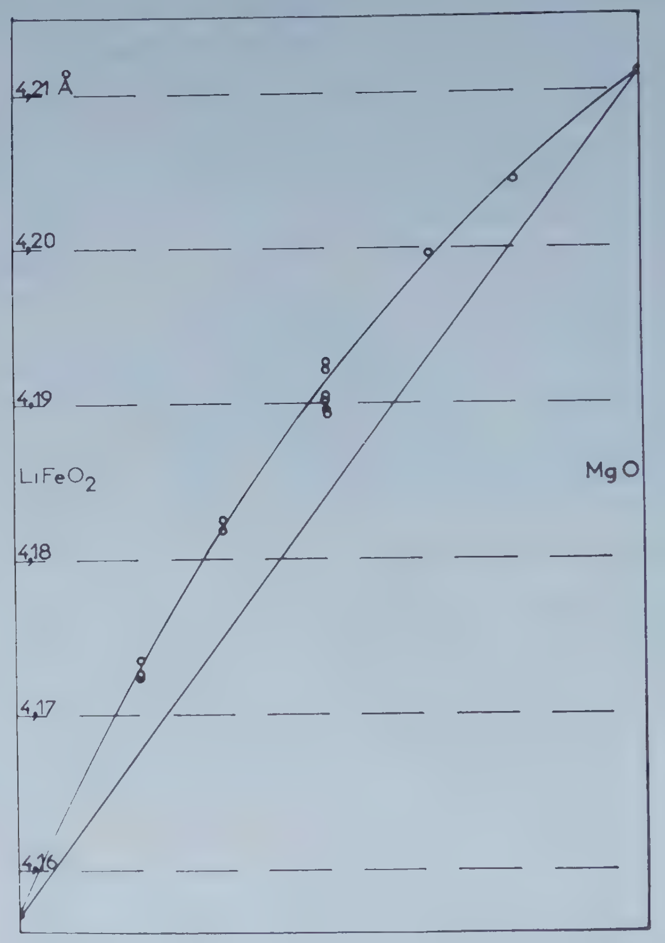


Fig. 2. — Paramètre des solutions solides $LiFeO_2$-Mg_2O_2.

système donné à des angles θ de l'ordre de 70°. On utilisait les rayonnements $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cobalt (1,788 90 et 1,792 79 Å) obtenus à l'aide d'un monochromateur à lame courbe.

Les résultats ont été les suivants : Le système NiO-$LiFeO_2$ présente peut-être un très léger écart, par défaut à la loi de Végard. On a pris pour paramètre de NiO 4,177 Å (*fig.* 1) c'est-à-dire la racine cubique du volume du rhomboèdre dérivé de la maille cubique.

Le système CoO-$LiFeO_2$ a un paramètre cristallin qui varie linéairement avec la composition (*fig.* 1).

Le système MgO-$LiFeO_2$ présente un écart par excès à la loi de

Végard (*fig.* 2). On a vérifié que MgO-NiO a un paramètre qui varie linéairement avec la composition comme Holgersson et coll. le signalaient en 1929.

L'écart à la loi de Végard du système $LiFeO_2$-MgO montre alors qu'un modèle ionique de sphères incompressibles n'est pas valable.

Qualitativement, la variation des rayons ioniques peut s'expliquer par un état de polarisation différent des anions O^{2-}. Dans $LiFeO_2$ l'octaèdre de cations coordinés à un oxygène comprend en moyenne trois charges 3^+ et trois charges $+$. Quand la proportion d'ions bivalents augmente, la densité des charges positives autour de chaque anion devient plus uniforme et le rayon de l'ion oxygène doit légèrement augmenter.

Ce phénomène devrait aussi se produire dans les solutions solides $LiFeO_2$-CoO et $LiFeO_2$-NiO. Il peut être compensé par un phénomène d'oxydo-réduction $Fe^{3+} + Me^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Me^{3+}$ (Me = Co, Ni) qui entraîne une diminution du rayon moyen des cations de transition. Une étude du paramètre à température élevée, actuellement en cours, confirme cette hypothèse.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) J. P. Robin, *Thèse*, Paris, 1953.
(2) W. D. Johnston, R. C. Miller et R. Mazelsky, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 198-202.
(3) E. Kordes, *Z. Kristallogr.*, A 92, 1935, p. 139-153.
(4) R. Collongues et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 243.
(5) S. Holgersson et A. Karlsson, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 182, 1929, p. 255, 271.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les quinolylalcynes.* Note (*) de MM. **Jean-Albert Gautier, Marcel Miocque** et **Nguyên manh Hùng**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les quinolylalcynes vrais peuvent être préparés systématiquement à partir de la quinaldine; ils se prêtent à diverses transformations : hydratation en cétones qui peuvent être éthynylées en carbinols; réaction de Mannich. Enfin, certaines réactions de l'hydrogène acétylénique (alcoylation, condensation avec la propanone) révèlent des phénomènes de compétition entre hydrogènes mobiles de types différents.

Comme suite à nos recherches ([1]) sur la préparation et les possibilités réactionnelles des pyridylalcynes, nous avons étendu ce travail à la série 2-quinoléique dont les dérivés à chaîne acétylénique étaient à peu près inconnus. Cette extension fait l'objet de la présente Note à l'exclusion de la description des composés préparés, qui sera détaillée dans un autre recueil.

Nous avons exploité deux voies d'accès aux quinolylalcynes. Toutes deux impliquent des modalités de travail voisines, basées sur l'alcoylation des dérivés alcalins de la quinaldine. L'une d'elles recourt à la condensation des acétyléniques halogénés avec le quinaldylsodium (ammoniac liquide) ou le quinaldyllithium (éther) :

$$(C_9H_6N\text{-}2)\text{—}CH_2Mé \xrightarrow{X\text{—}(CH_2)_n\text{—}C\equiv CH} (C_9H_6N\text{-}2)\text{—}CH_2\text{—}(CH_2)_n\text{—}C\equiv CH$$
$$(Mé = Na \text{ ou } Li) \qquad (n = 1, 3, 4, 9)$$

La seconde requiert plusieurs stades intermédiaires et nous l'avons appliquée à la préparation du (quinolyl-2)-5 pentyne-1 ($n = 2$) :

$$(C_9H_6N\text{-}2)\text{—}CH_2\text{—}Mé \xrightarrow{X\text{—}(CH_2)_2\text{—}O\text{—}Et} (C_9H_6N\text{-}2)\text{—}CH_2\text{—}(CH_2)_2\text{—}O\text{—}Et$$
$$\xrightarrow{HBr} (C_9H_6N\text{-}2)\text{—}CH_2\text{—}(CH_2)_2\text{—}Br, HBr \xrightarrow{Na\text{—}C\equiv CH} (C_9H_6N\text{-}2)\text{—}CH_2\text{—}(CH_2)_2\text{—}C\equiv CH$$

La réactivité des quinolylalcynes ainsi préparés nous a permis d'accéder à plusieurs types de dérivés quinoléiques. L'hydratation mercurique conduit sans irrégularité à des cétones selon le schéma :

$$(C_9H_6N\text{-}2)\text{—}CH_2\text{—}(CH_2)_n\text{—}C\equiv CH \xrightarrow[Hg^{++}/H^+]{H_2O} (C_9H_6N\text{-}2)\text{—}CH_2\text{—}(CH_2)_n\text{—}\underset{\displaystyle \overset{\|}{O}}{C}\text{—}CH_3$$
$$(n = 1, 2, 3, 4, 9)$$

Ces cétones sont d'ailleurs elles-mêmes susceptibles d'éthynylation par l'acétylure de sodium dans l'ammoniac liquide, conduisant à des carbinols

quinoléiques acétyléniques :

$$(C_9H_6N\text{-}2)-CH_2-(CH_2)_n-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{Na-C\equiv CH} (C_9H_6N\text{-}2)-CH_2-(CH_2)_n-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-C\equiv CH$$

$$(n = 1, 2, 3, 4, 9)$$

Par ailleurs, l'hydrogène fonctionnel des quinolylalcynes vrais autorise diverses réactions : réaction de Mannich, alcoylation et condensation avec la propanone. La réaction de Mannich, dans le dioxanne, en présence de trioxyméthylène, de diméthylamine et d'acétate de cuivre, conduit, par une réaction univoque, à des amines acétyléniques dissymétriques :

$$(C_9H_6N\text{-}2)-CH_2-(CH_2)_n-C\equiv CH$$

$$\xrightarrow[H_2C=O]{HN=(CH_3)_2} (C_9H_6N\text{-}2)-CH_2-(CH_2)_n-C\equiv C-CH_2-N=(CH_3)_2$$

$$(n = 1, 2, 3, 4, 9)$$

L'alcoylation et l'action des cétones nous ont, en revanche, révélé l'intervention des deux types d'hydrogène mobile présents dans les quinolylalcynes : l'hydrogène acétylénique et un hydrogène du méthylène quinaldique :

$$(C_9H_6N\text{-}2)-\underset{\underset{\mathbf{H}}{|}}{CH}-(CH_2)_n-C\equiv C-\mathbf{H}$$

Les deux types de réaction ont en commun un premier temps : la substitution d'un hydrogène mobile par un atome de métal alcalin, réalisée à l'aide d'un amidure; selon la mobilité respective des hydrogènes, et selon la proportion d'amidure utilisée, on peut avoir la réaction de l'un, de l'autre, ou des deux hydrogènes actifs. Ce phénomène est révélé dans le second temps de ces synthèses par l'action d'un halogénure d'alcoyle ou d'une cétone, les produits finaux pouvant correspondre aux formules (I), (II), (III) ou (IV).

C'est ainsi que les quinolylalcynes conduisent, en présence d'un gros excès d'amidure et d'agent alcoylant, à des dérivés de double substitution, selon le schéma

$$(C_9H_6N\text{-}2)-\underset{\underset{H}{|}}{CH}-(CH_2)_n-C\equiv C-H \xrightarrow[2Na-NH_2]{2\,XR} (C_9H_6N\text{-}2)-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-(CH_2)_n-C\equiv C-R$$

$$\text{(I)}$$

Si les réactifs sont, au contraire, pris en quantités équimoléculaires on obtient le plus souvent des dérivés monoalcoylés de la fonction acétylénique

$$(C_9H_6N\text{-}2)-CH_2-(CH_2)_n-C\equiv C-H \xrightarrow[Na-NH_2]{XR} (C_9H_6N\text{-}2)-CH_2-(CH_2)_n-C\equiv C-R$$

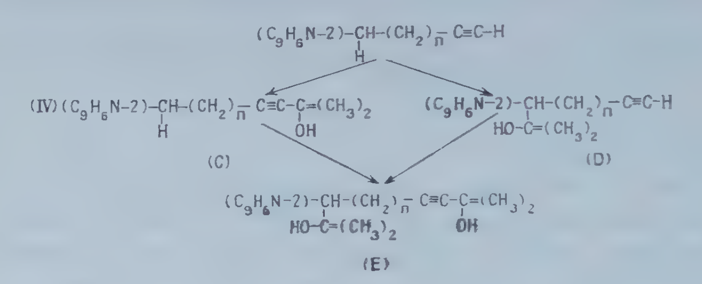
$$\text{(II)}$$

Exceptionnellement, dans ces conditions, le (quinolyl-2)-4 butyne-1 conduit, par suite d'une compétition entre les hydrogènes mobiles, à un mélange des deux isomères monoalcoylés (A) et (B) renfermant 15 % de (B), ainsi qu'en atteste le dosage de l'hydrogène acétylénique ([2]) :

$$(C_9H_6N\text{-}2)\text{—}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH}}\text{—}CH_2\text{—}C{\equiv}C\text{—}H \begin{array}{l} \nearrow (C_9H_6N\text{-}2)\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}C{\equiv}C\text{—}R \quad (A)\ 85\,\% \\ \searrow (C_9H_6N\text{-}2)\text{—}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}\text{—}CH_2\text{—}C{\equiv}C\text{—}H \quad (B)\ 15\,\% \end{array}$$

(III)

L'action des cétones sur les quinolalcynes vrais n'a pu être menée à bien qu'à la condition d'utiliser un gros excès d'amidure et de cétone, ce qui favorise l'entrée en réaction des deux hydrogènes mobiles. Dans les cas les plus simples, la réaction conduit aux dérivés du type (IV-C) représenté plus bas. C'est le cas des homologues où $n = 4$ et 9; en revanche, dans le cas d'homologues à chaîne plus courte ($n = 1$ et 3), l'hydrogène quinaldique entre en réaction et l'on peut isoler, outre les composés de type (C), des composés (D) et même (E) :



(E) n'a été obtenu que pour $n = 3$ et sans doute parce que son état solide permet de l'isoler sans distillation; si, en effet, on cherche à le distiller, il se décompose en régénérant (C). Cette dégradation explique sans doute que nous n'ayons pas isolé le produit de double réaction, probablement liquide, dans le cas où $n = 1$.

Au total, les réactions d'hydrogènes mobiles mettent en évidence la réactivité nettement supérieure de l'hydrogène acétylénique. Toutefois, au cours de l'alcoylation et de la condensation avec les cétones, le deuxième hydrogène quinaldique peut entrer en réaction, et cela spécialement dans le cas des chaînes courtes. Cette hiérarchie entre hydrogènes mobiles de types différents est en accord avec les observations antérieures concernant la 4-picoline ([3]).

(*) Séance du 26 juin 1961.

([1]) M. Miocque et J. A. Gautier, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2416.

([2]) M. Miocque et J. A. Gautier, *Bull.*, 1958, p. 467.

([3]) J. A. Gautier et M. Miocque, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 719.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de l'akuammidine, alcaloïde du* Picralima nitida *Stapf*. Note (*) de MM. **Jean Lévy**, **Jean Le Men** et **Maurice-Marie Janot**, transmise par M. Marcel Delépine.

La formule (I) est proposée pour l'akuammidine, l'un des alcaloïdes des graines du *Picralima nitida* Stapf (Apocynacées), grâce à l'identification d'un produit de dégradation de cet alcaloïde avec la normacusine B.

Des huit alcaloïdes du *Picralima nitida* antérieurement décrits : akuammicine, pseudo-akuammicine, akuammigine, pseudo-akuammigine, akuammine, akuammidine, akuammiline et akuamménine ([1]), ([2]), ([3]), les trois premiers ont vu leur structure élucidée [([4]) à ([8])] et nos études sur la pseudo-akuammigine et l'akuammine seront publiées ultérieurement. La présente Communication a trait à l'akuammidine.

L'akuammidine (I), F 234°; $[\alpha]_D^{20} + 24°$ (méthanol; *c* : 1,168), pour $C_{21}H_{24}O_3N_2$, calculé %, C 71,57; H 6,86; O 13,62; N 7,95; trouvé %, C 71,38; H 6,87; O 13,72; N 8,20, présente un spectre ultraviolet typiquement indolique : max. : λ 227 mμ, log ε 4,38; λ 280 mμ, log ε 3,79.

Des travaux antérieurs ([1]), ([2]), il se dégage les faits suivants : la molécule possède un groupement méthoxyle, deux atomes d'hydrogène mobiles, un atome d'azote basique et un groupement $C—CH_3$.

Au contact du platine Adams, l'akuammidine fixe une molécule d'hydrogène, et conduit à la dihydroakuammidine (II), F 288°, pour $C_{21}H_{26}O_3N_2$, calculé %, C 71,16; H 7,39; trouvé %, C 71,23; H 7,13. Le spectre ultraviolet de ce dérivé, demeuré indolique, montre que la double liaison présente dans la molécule d'akuammidine n'est pas directement liée au chromophore.

Des trois atomes d'oxygène de la molécule d'akuammidine, deux font partie d'un groupement ester, ainsi qu'en témoignent la présence d'une bande C=O à 5,87 μ dans le spectre infrarouge, la préparation de l'acide akuammidinique ([2]) et l'obtention, par réduction au moyen de $LiAlH_4$, d'un alcool, l'akuammidinol (III), F 157°; pour $C_{20}H_{24}O_2N_2$, H_2O, calculé %, C 70,15; H 7,65; trouvé %, C 69,88; H 8,06, dont le spectre infrarouge ne comporte plus de bande C=O.

Le troisième atome d'oxygène fait partie d'un groupement alcool acylable ([1]) : la monoacétylakuammidine (IV), F 264°, $[\alpha]_D - 6°$ (méthanol; *c* : 0,74), répond à la formule $C_{23}H_{26}O_4N_2$, calculé %, C 70,03; H 6,64; trouvé %, C 70,28; H 6,58.

I Akuammidine R = H
IV R = $COCH_3$

II

III

V R = $COOCH_3$
VI R = CH_2OH
VII R = CH_2OCOCH_3

VIII Vincamajine

Le spectre infrarouge de l'akuammidine montre deux pics dans la région des H mobiles. L'un, à 3,04 μ, est attribuable au groupement NH indolique; l'autre, à 3,27 μ, correspond à un groupement alcoolique fortement associé. Afin de savoir si cette association implique le groupement ester, l'akuammidine a été soumise à l'action du terbutylate de potassium dans le benzène, à l'ébullition. La réaction se solde par la perte des éléments du formaldéhyde. Ce résultat montre la présence d'un groupement alcool primaire en α du groupement ester; il s'agit là d'une réaction de rétro-aldolisation catalysée par les bases :

$$\rangle C(CH_2{-}O{-}H \cdots B^{\ominus}){-}C({=}O){-}O{-}CH_3 \longrightarrow CH_2{=}O + \rangle C{=}C(O^{\ominus}){-}O{-}CH_3 \longleftrightarrow \rangle C^{\ominus}{-}C({=}O){-}O{-}CH_3 \xrightarrow{H^{\oplus}} \rangle CH{-}C({=}O){-}O{-}CH_3$$

La desformoakuammidine (V) ainsi obtenue, F 222°, $[\alpha]_D + 21°$ (chloroforme; c : 0,93), pour $C_{20}H_{22}O_2N_2$, calculé %, C 74,51; H 6,88; trouvé %, C 74,45; H 6,82, conduit par réduction au moyen de $LiAlH_4$, à l'alcool correspondant, le desformoakuammidinol (VI), F 232-238° (prismes) et 275° (aiguilles); $[\alpha]_D + 35 \pm 2$ (méthanol; c : 1,34), pour $C_{19}H_{22}ON_2$, calculé %, C 77,52; H 7,53; trouvé %, C 77,29; H 7,73; dont le dérivé O-acétylé (VII) a été préparé : F 223°, $[\alpha]_D^{20} + 9°$ (méthanol; c : 1,1), pour $C_{21}H_{24}O_2N_2$, calculé %, C 74,97; H 7,19; trouvé %, C 74,58; H 7,25.

Les constantes physiques du desformoakuammidinol (VI) et de son dérivé acétylé (VII) sont en bonne concordance avec celles de la normacusine B et de son dérivé acétylé, antérieurement préparés par A. R. Battersby et D. A. Yeowell (9) et la comparaison directe des températures de fusion et des spectres infrarouges de ces substances, comparaison due au Professeur A. R. Battersby, prouve définitivement leur identité.

L'obtention de la desformoakuammidine par une réaction de rétroadolisation fixe la position du groupement $COOCH_3$ sur le carbone 16. et conduit à adopter la formule (I) pour l'akaummidine. Les résultats qui précèdent ne permettent pas d'en déduire en toute rigueur la configuration du carbone 16. Cependant, des analogies de comportement de la vincamajine (VIII) (10) et de l'akaummidine nous font donner la préférence à l'orientation représentée sur la formule (I). Des expériences sont en cours en vue de préciser ce point particulier de structure.

L'akuammidine vient ainsi se situer dans le groupe sans cesse croissant des alcaloïdes de type sarpagine-ajmaline, dont la biogenèse à partir de la corynanthéine a déjà été indiquée (10).

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) T. A. Henry, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 2759.
(2) Raymond-Hamet, *Rev. Int. bot. app. Agric. trop.*, 31, 1951, p. 465.
(3) M. F. Millson, R. Robinson et A. F. Thomas, *Experientia*, 9, 1953, p. 89.
(4) G. F. Smith et J. T. Wrobel, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 793.
(5) K. Bernauer, W. Arnold, C. Weissmann, H. Schmid et P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1960, p. 717.
(6) J. Lévy, J. Le Men et M.-M. Janot, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 979.
(7) P. N. Edwards et G. F. Smith, *Proc. Chem. Soc.*, 1960, p. 215.
(8) R. Robinson et A. F. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3479.
(9) A. R. Battersby et D. A. Yeowell, *Proc. Chem. Soc.*, 1961, p. 17.
(10) J. Gosset, J. Le Men et M.-M. Janot, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1033.

(*Faculté de Pharmacie de l'Université de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrogénation catalytique des nitriles en présence d'hydrazines substituées (réactifs* T, P *et* D). Note (*) de Mme **Andrée Gaiffe** et M. **Robert Pallaud**, transmise par M. Marcel Delépine.

Par hydrogénation sous pression, les nitriles en présence d'hydrazines substituées, conduisent aux aldéhydes ayant même chaîne carbonée. Le catalyseur utilisé est du nickel de Raney.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons examiné l'hydrogénation catalytique des nitriles, en présence de phénylhydrazine. Cette réaction s'effectuait sous pression; le catalyseur choisi était du nickel de Raney. Nous avons montré qu'on obtenait la formation de la phénylhydrazone de l'aldéhyde ayant même chaîne carbonée que le nitrile.

Nous avons depuis examiné si cette réaction était générale et s'appliquait à d'autres composés hydraziniques tels que : le chlorure de triméthylacéthydrazide ammonium (T), le chlorure d'acéthydrazide pyridinium (P), le chlorhydrate de la N-diméthylhydrazide glycine (D) (réactifs T, P et D).

Réactif T : $(CH_3)_3N\langle {Cl \atop CH_2.CO.NH.NH_2}$

» P : $(C_5H_5N)\langle {Cl \atop CH_2.CO.NH.NH_2}$

» D : $(CH_3)_2N.CH_2.CO.NH.NH_2, HCl$

Dans ce cas particulier, la technique opératoire est différente, car ces composés hydraziniques se présentent sous forme de chlorhydrate. Il est nécessaire de libérer l'hydrazine, en ajoutant de l'acétate de sodium au mélange réactionnel, de telle façon que le pH de l'ensemble soit voisin de 7. Le catalyseur utilisé est le nickel de Raney, et la pression d'hydrogène de l'ordre de 70 kg. Le temps d'hydrogénation varie de 3 à 5 h.

Dans les conditions expérimentales, ci-dessus indiquées, on observe de la même façon, la formation des dérivés de condensation correspondant aux aldéhydes ayant même chaîne carbonée que le nitrile mis en œuvre :

— par exemple, un mélange en proportions équimoléculaires de cyanure de benzyle et de réactif P, auquel on a ajouté la quantité nécessaire d'acétate de sodium pour obtenir le pH désiré, conduit avec un rendement de 30 % au composé d'addition du réactif P sur le phénylacétaldéhyde. Les résultats obtenus sont analogues, si l'on remplace le réactif P par le réactif T. Il suffit ensuite d'hydrolyser en présence d'acide chlorhydrique concentré pour libérer l'aldéhyde du composé d'addition obtenu.

Partie expérimentale. — Le mélange de nitrile, de composé hydrazinique et de la quantité nécessaire d'acétate de sodium, en solution hydro-

alcoolique, est hydrogéné sous une pression de 70 kg, en présence de nickel de Raney, pendant 5 h environ. Après élimination du catalyseur, on chasse l'alcool, acidifie le mélange par l'acide chlorhydrique concentré, et l'on extrait l'aldéhyde libéré par la ligroïne ou le cyclohexane.

Grâce à cette technique, nous avons pu préparer les aldéhydes suivants :

à l'aide du réactif P :

1. Le benzaldéhyde $C_6H_5.CHO$, Rdt 30 %. Analyse : C_7H_6O, calculé %, C 79,22; H 5,69; trouvé %, C 78,53; H 5,82; 2.4-dinitrophénylhydrazone : litt. F 237°; trouvé F 236°.

2. L'*o*-tolualdéhyde (φ, CHO)—CH_3, Rdt 30 %. Analyse : C_8H_8O, calculé %, C 79,97; H 6,71; trouvé %, C 80,69; H 7,02; *p*-nitrophényldrazone : litt. F 222°; trouvé F 220°.

3. Le phénylacétaldéhyde, $C_6H_5.CH_2.CHO$, Rdt 30 %. Analyse : C_8H_8O, calculé %, C 79,97; H 6,71; trouvé %, C 79,12; H 5,96; phénylhydrazone : litt. F 86°; trouvé F 85°.

4. L'α-phénylbutyraldéhyde (φ)—CH(C_2H_5)—CHO, Rdt 30 %. Analyse : $C_9H_{12}O$, calculé %; C 81,04; H 8,16; trouvé %, C 80,42; H 7,75; 2.4-dinitrophénylhydrazone trouvée F 239° : litt. $É_{15}$ 104-106°; trouvé $É_{17}$ 107-109°.

à l'aide du réactif T :

1. Le benzaldéhyde, $C_6H_5.CHO$, Rdt 30 %. Analyse : C_7H_6O, calculé %, C 79,22; H 5,69; trouvé %, C 79,28; H 6,50; 2.4-dinitrophénylhydrazone : litt. F 237°; trouvé F 236-237°.

2. L'*o*-tolualdéhyde (φ, CHO)—CH_3, Rdt 30 %. Analyse : C_8H_8O, calculé %, C 79,97; H 6,71; trouvé %, C 79,08; H 7,49; *p*-nitrophénylhydrazone : litt. F 222°; trouvé F 221°.

3. Le phénylacétaldéhyde, $C_6H_5.CH_2.CHO$, Rdt 30 %. Analyse : C_8H_8O, calculé %, C 79,97; H 6,71; trouvé %, C 80,19; H 6,20; 2.4-dinitrophénylhydrazone : litt. F 240°; trouvé F 239°.

4. L'α-phénylbutyraldéhyde (φ)—CH(C_2H_5)—CHO, Rdt 30 %. Analyse : $C_9H_{12}O$, calculé %, C 81,04; H 8,16; trouvé %, C 82,07; H 7,92. Litt. $É_{15}$ 104-106°; trouvé $É_{17}$ 107-109°.

Cette réaction semble s'appliquer à tous les dérivés hydraziniques : nous avons pu faire un essai avec le réactif D et obtenir par le même processus expérimental, le benzaldéhyde, à partir du benzonitrile avec un rendement de 30 %.

Cette méthode peut permettre d'obtenir des aldéhydes difficilement préparables par les procédés habituels, le nitrile correspondant étant d'accès

facile dans la majeure partie des cas (en particulier celui des aldéhydes hétérocycliques). Cette réaction paraît être indépendante du catalyseur d'hydrogénation utilisé : des essais effectués en présence de Cobalt de Raney ont donné des résultats analogues.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) A. Gaiffe et R. Pallaud, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1339.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Aminoalcoylation à l'aide d'un α-aminonitrile α-disubstitué. Obtention de β-aminocétones β-disubstituées.* Note de Mmes **Micheline Charpentier-Morize** et **Henriette Rivière**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'aminoalcoylation d'une cétone par action du diméthylamino-1 diméthyl-1.1 acétonitrile sur l'énolate halogénomagnésien correspondant, conduit à la β-amino-cétone β-disubstituée, type de composé inaccessible par la méthode de Mannich.

L'aminoalcoylation d'une cétone par la méthode de Mannich consiste à faire agir sur ce composé un réactif résultant de l'action d'une amine sur un aldéhyde. Cette réaction est difficile, sinon impossible, lorsque la cétone est encombrée stériquement ([1]). Par ailleurs, à notre connaissance, l'amino-alcoylation d'une cétone par un réactif aminoalcoylant « cétonique » c'est-à-dire résultant de l'action d'une cétone sur une amine, n'a pu être réalisée que dans un cas très particulier : celui de l'acétone et de l'ammoniac ou des amines primaires ([2]).

Par des travaux antérieurs ([3]), ([4]), ([5]), nous avons montré que l'amino-alcoylation de cétones encombrées, α-trisubstituées, est cependant possible en mettant à profit l'une des propriétés particulières de ces cétones, à savoir leur transformation facile en énolates halogénomagnésiens. En effet, l'action de ces énolates sur des α-aminoéthers conduit aux β-aminocétones désirées.

Les énolates halogénomagnésiens se comportant vis-à-vis des α-amino-éthers comme des réactifs de Grignard mixtes, il était intéressant d'examiner si cette analogie de réaction s'étend aux α-aminonitriles α-disubstitués. Il est en effet connu ([6]) que ces aminonitriles par action de RMgX donnent facilement la substitution du groupement CN par le radical R.

Les résultats préliminaires de cette étude se rapportent à l'action des énolates halogénomagnésiens correspondant à la (cyclohexyl-1 cyclohexyl) méthylcétone (I) d'une part, et à la pinacoline (II) d'autre part, sur le diméthylamino-1 diméthyl-1.1 acétonitrile.

Dans le premier cas, nous avons effectivement isolé avec un rendement de 28 % la β-aminocétone (III), composé stable se transformant facilement en chlorhydrate et en iodométhylate. Au contraire, la β-amino-cétone (IV) et l'iodométhylate correspondant n'ont pu être isolés à l'état pur, car, au fur et à mesure de leur isolement, ils se transforment en cétone éthylénique (V).

La dégradation d'Hofmann, effectuée sur l'iodométhylate de la cétone (III) a permis d'isoler la cétone éthylénique correspondante (VI) et par conséquent d'identifier cette β-aminocétone.

$C_6H_{10}(C_6H_{11})$—C(OMgX)=CH_2 + CN—C(CH_3)(CH_3)—N(CH_3)$_2$ (I) → $C_6H_{10}(C_6H_{11})$—CO—CH_2—C(CH_3)(CH_3)—N(CH_3)$_2$ (II) —(1) ICH_3 →

—(2) OAg_2 → $C_6H_{10}(C_6H_{11})$—CO—CH=C(CH_3)$_2$ (VI)

$(CH_3)_3C$—CO—CH=C(CH_3)$_2$ (V)

$(CH_3)_3C$—C(OMgX)=CH_2 + CN—C(CH_3)(CH_3)—N(CH_3)$_2$ (II) → $(CH_3)_3C$—CO—CH_2—C(CH_3)(CH_3)—N(CH_3)$_2$ (IV)

L'autre méthode connue susceptible de conduire aux β-aminocétones β-disubstituées, est la fixation des amines sur les cétones éthyléniques correspondantes. Les essais de fixation de la diméthylamine sur ces cétones (V) et (VI) [7] tant à la température ambiante qu'à 80° n'ont conduit qu'à 2 % de β-aminocétone. Cette réaction ne paraît donc pas une méthode pratique de préparation de β-aminocétones β-disubstituées, l'équilibre réactionnel étant trop en défaveur de la β-aminocétone.

Le fait d'obtenir avec un rendement non négligeable ce type de β-aminocétone (A) par action d'un énolate halogénomagnésien sur un α-aminonitrile disubstitué peut être attribué au processus irréversible de cette aminoalcoylation. La réversibilité de la réaction de Mannich [8] peut être en effet responsable de l'échec de l'aminoalcoylation d'une cétone avec un réactif aminoalcoylant « cétonique » [9].

Partie expérimentale. — *a. Préparation des β-aminocétones* (III) *et* (IV). — L'action de l'énolate (I) sur un excès de diméthylamino-1 diméthyl-1.1 acétonitrile conduit avec un rendement de 28 % à la *pentaméthylène-1.1 cyclohexyl-1 méthyl-4 diméthylamino-4 pentanone-2* ($C_{19}H_{35}ON$) (III). Chlorhydrate F 204° (décomp.) ($C_{19}H_{36}ONCl$). Iodométhylate F 230° (décomp.) ($C_{20}H_{38}ONI$).

Dans les mêmes conditions l'énolate (II) conduit avec un rendement d'environ 30 % à la diméthyl-2.2 méthyl-5 diméthylamino-5 hexanone-3 (IV), instable à la température ambiante, se décompose en donnant la diméthyl-2.2 méthyl-5 hexén-4 one-3 (V) [7].

b. Préparation des cétones éthyléniques (V) *et* (VI), par action de l'acétone sur les énolates (I) et (II). La *pentaméthylène-1.1 cyclohexyl-1 méthyl-4*

pentèn-3 *one*-2 ($C_{17}H_{18}O$) (VI) a été obtenue avec un rendement de 70 %, $É_{15}$ 185-188°, F 40-42° (microscope). Ce composé est identique (fusion et spectre infrarouge) à celui résultant de la réaction d'Hofmann sur l'iodométhylate de (III). La cétone (V) [7] obtenue de la même manière est identique (spectre infrarouge) au produit dérivant tant de la β-aminocétone (IV) que de son iodométhylate.

c. Action de la diméthylamine 3 N *en solution dans le benzène sur les cétones* (V) *et* (VI). — Tant à température ambiante (140 h) qu'à 80° (14h), nous n'avons isolé que 2 à 3 % de β-aminocétone.

(1) H. E. ZAUGG, M. FREIFELDER et B. W. HORROM, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 1191; M. CHARPENTIER-MORIZE, *Ann. Chim.*, 1960, p. 609.

(2) GOTSCHMANN, *Liebigs Ann.*, 197, 1879, p. 28; H. K. HALL Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5444.

(3) M. CHARPENTIER-MORIZE, H. RIVIÈRE-LARRAMONA et B. TCHOUBAR, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1735.

(4) M. CHARPENTIER-MORIZE, H. RIVIÈRE-LARRAMONA et B. TCHOUBAR, *XVIe Congrès de Chimie pure et appliquée*, Résumés des Communications, II, p. 125.

(5) M. CHARPENTIER-MORIZE, H. RIVIÈRE et B. TCHOUBAR, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(6) P. BRUYLANTS, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 35, 1926, p. 139.

(7) J. COLONGE et J. GRENET, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1181.

(8) H. RIVIÈRE, *Ann. Chim.*, 1960, p. 1273.

(9) Des facteurs stériques peuvent également intervenir, les réactifs aminoalcoylants « cétoniques » étant beaucoup plus volumineux que les réactifs aminoalcoylants « aldéhydiques ».

(*Institut de Chimie des Substances Naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'azulène par déshydrogénation en phase gazeuse de terpènes azulénogènes sur un catalyseur à l'oxyde de chrome* Cr_2O_3 *noir, non stœchiométrique, riche en oxygène.* Note de MM. **Thierry Chaudron** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent une méthode de préparation du gaïazulène à partir de sesquiterpènes azulénogènes par déshydrogénation catalytique en phase gazeuse. Ils emploient le sesquioxyde de chrome noir, riche, non stœchiométrique. Le gaïazulène ainsi obtenu permet de préparer des dérivés en quantités notables, en particulier, le gaïazulène aldéhyde-3.

Les procédés employés pour la déshydrogénation de terpènes azulénogènes peuvent être classés en deux catégories : les uns appliquent les propriétés déshydrogénantes du soufre ou du sélénium ([1]), les autres utilisent les catalyseurs de déshydrogénation tels que le platine ou le palladium. Ces méthodes présentent cependant des inconvénients importants, en particulier la durée des opérations et leurs faibles rendements.

Afin de préparer des azulènes en quantités notables à partir des sesquiterpènes naturels azulénogènes, nous avons essayé différents catalyseurs à base d'oxyde de chrome : c'est le sesquioxyde de chrome noir riche en oxygène qui nous a donné les meilleurs résultats. Il est préparé par réduction de l'anhydride chromique par l'alcool éthylique.

Cet oxyde de chrome a déjà été utilisé en catalyse par Turkevich ([2]) pour l'aromatisation de l'heptane. Cet auteur le nomme à tort CrO_2. En effet, les mesures faites à la thermobalance indiquent une perte d'eau jusqu'à 350°, puis la transformation en Cr_2O_3 vert débute à partir de 380° et elle devient totale à 420°. Cette décomposition se traduit par une perte de poids inférieure à la moitié de celle qui résulterait de la transformation du CrO_2 en Cr_2O_3; de plus, cet oxyde noir présente le phénomène d'incandescence. L'oxyde de chrome préparé par la réduction de l'anhydride chromique par l'éthanol est donc principalement le Cr_2O_3 noir riche en oxygène déjà préparé par plusieurs méthodes ([3]).

Ce catalyseur est préparé de la façon suivante : 160 g d'anhydride chromique sont dissous dans 2 l d'eau, puis lentement avec agitation, on ajoute 80 ml d'alcool éthylique. La solution devient brune et après 4 h de repos on ajoute de nouveau 80 ml d'alcool éthylique, on laisse bouillir à reflux pendant 24 h. Le précipité est essoré, puis lavé à l'eau chaude et séché à 120° pendant 12 h. Le catalyseur est alors porté à la température de 350° dans un courant d'azote à la vitesse de 1° par minute; il est alors prêt à être employé.

Les sesquiterpènes que nous avons soumis à la déshydrogénation sont les suivants : l'aromadendrène préparé suivant la méthode de Simonsen

provenant de l'huile essentielle d'*eucalyptus globulus*, de l'α-gurjunène, du gaïol provenant du baume de bois de Gaïac et enfin les fractions sesquiterpéniques $É_4$ 100° de l'essence de géranium Bourbon. Les rendements en gaïazulène observés sont de 15 à 25 % suivant les cas.

Exemple. — Déshydrogénation du gaïol en gaïazulène ; le gaïol provenant du baume de bois de Gaïac est purifié par recristallisation dans l'acétone à — 10°. On l'introduit, préalablement fondu, dans un tube qui contient le catalyseur, celui-ci est porté à 370°. Un dosage par colorimétrie de l'huile bleue recueillie à l'extrémité du four indique la présence de 30 % de gaïazulène. Le produit de la catalyse est alors distillé ; le gaïazulène est séparé par l'acide orthophosphorique, le complexe rouge formé est détruit par l'eau glacée, il est extrait à l'éther puis il est distillé. On obtient du gaïazulène $É_3$ 143 caractérisé par son spectre d'absorption visible : λ_{max} (mμ) : 575.

Analyse : calculé %, C 90,84 ; H 9,14 ; trouvé %, C 90,73 ; H 9,31.

Le gaïazulène préparé par cette méthode nous a permis d'obtenir des dérivés en quantités notables, en particulier le gaïazulène aldéhyde-3.

(1) PFAU et PLATNER, *Helv. Chem. Acta*, 19, 1936, p. 858.
(2) A. MICHEL et J. BÉNARD, *Bull. Soc. Chim.*, 10, 1943, p. 315.
(3) J. TURKEVICH, H. FEHRER et H. TAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1129.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, Paris.*)

MINÉRALOGIE. — *Sur la synthèse de la kaolinite à température ordinaire.* Note (*) de MM. **Bernard Siffert** et **Raymond Wey**, présentée par M. Jean Wyart.

On montre que l'ion oxalique favorise la synthèse à température ordinaire d'une phyllite tétraèdre-octaèdre du type kaolin. Elle se forme à pH 7 au sein d'une solution saturée en $Si(OH)_4$ contenant $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$.

Il est très facile de préparer la kaolinite synthétique sous des conditions hydrothermales [1]. Mais les géologues et les pédologues estiment que les argiles des sols se forment à température ordinaire. Des synthèses de phyllites réalisées aux environs de 100°C confirment ce point de vue; cependant aucune argile purement alumineuse n'a jamais pu être obtenue dans ces conditions [2]. Dans des gels mixtes (silice-alumine) la présence de cristaux de kaolinite a été annoncée, mais leur identification se révèle extrêmement difficile [3].

Nous avons admis que la formation des phyllites était une réaction chimique normale des solutions monomoléculaires de silice quand celles-ci sont mises en présence d'ions Mg^{2+} ou Al^{3+}. Effectivement, en précipitant $Mg(OH)_2$ (à 20°C) au sein d'une solution saturée en $Si(OH)_4$ monomoléculaire on obtient une phyllite tétraèdre-octaèdre-tétraèdre apparentée aux montmorillonitoïdes [4].

Mais en alcalinisant des solutions contenant Al^{3+} et saturées en silice, ou en acidifiant celles contenant $Al(OH)_4^-$, on ne précipite que des gels amorphes. Cet échec n'est pas surprenant, car la difficulté d'obtenir des phyllites alumineuses provient de la tendance des ions Al^{3+} et $Al(OH)_4^-$ d'admettre la coordinence 4 au lieu de la coordinence 6 qui serait nécessaire [2], [4].

Nous avons substitué aux ions aluminium précédents, l'anion complexe $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$ où Al est hexacoordonné. Le pH de précipitation commun (silice-alumine) est alors trop élevé pour qu'il puisse se former une phyllite. Mais il est facile de le faire varier en éliminant de la solution une partie des ions oxalate, par exemple sous forme d'oxalate de calcium. Dans ces conditions et à pH 7, on obtient un produit qui présente un début d'organisation permettant de le comparer à la kaolinite.

Mode opératoire. — A 1 250 ml de solution saturée en silice — soit 140 µg SiO_2/ml — on ajoute 100 ml de solution $Na_3[Al(C_2O_4)_3]$ à 3,2 mg Al^{3+}/ml. Le rapport Al_2O_3/SiO_2 en solution est voisin de 3. On ajuste le pH à 6,75 en ajoutant 68 ml de NaOH 0,1 N, puis on diminue la quantité d'oxalate présente par addition de 100 ml de $CaCl_2$ (2 mg Ca^{++}/ml). On sépare CaC_2O_4 formé par centrifugation et l'on abandonne la solution à elle-même. La quantité d'oxalate restant est juste suffisante pour per-

mettre la lente précipitation de l'hydroxyde à ce pH. Au bout de trois semaines il s'est formé un précipité qu'on recueille par centrifugation et qu'on sèche à 95°C. On isole quelques décigrammes de produit sec.

Examen du produit. — Le diagramme de diffraction des rayons X révèle un produit paracristallin. Nous indiquons la position des bandes de diffraction dans le tableau ci-dessous en les comparant à un diagramme de métahalloysite [5].

TABLEAU I.

Produit synthétique.			*Métahalloysite.*		
I.	d (kX).		d (kX).	I.	Indices.
10	7	Halo large	7,2-7,5	8	001
2	4,54 – 4,08	Bande large	4,42	10	02,11
8	3,64 – 3,19	» »	3,57	8	002
			2,55	7	13,20
5	2,35 – 2,14	» »	2,37	2	003
0,1	1,62	» »	1,67	5	31, 15, 24
3	1,45 – 1,35	» »	1,48	8	06,33

En dehors des bandes (00 *l*) dont la première est noyée dans un halo on observe les bandes (*hk*) les plus intenses d'un réseau bi-dimensionnel de phyllite tétraèdre-octaèdre.

Aucun hydroxyde d'aluminium cristallisé n'est décelable.

— Au microscope électronique on observe des particules à contour régulier diffractant les électrons : le réseau observé est pseudohexagonal.

— La figure 1 reproduit la courbe d'analyse thermique différentielle.

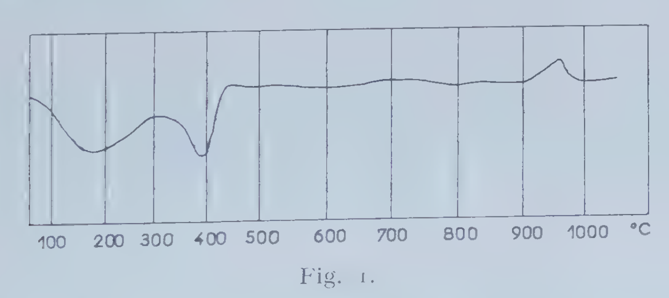


Fig. 1.

Elle présente un pic exothermique à 950°C caractéristique d'un réseau du type kaolin, un phénomène endothermique à basse température dû au départ d'eau adsorbée et un pic endothermique situé vers 400°C, température intermédiaire entre le départ des OH de l'hydrargillite (320°C) et du kaolin (550°C).

— Dans le tableau II, on compare la composition chimique du produit synthétique à celle du kaolin de Saint-Austell ([6]).

TABLEAU II.

Produit synthétique.		*Kaolin Saint-Austell.*	
SiO_2	20,25 %	SiO_2	46,77 %
Al_2O_3	37 »	Al_2O_3	37,02 »
H_2O	41,15 »	H_2O	12,79 »
Na_2O	2,1 »	K_2O	1,49 »

Ces résultats montrent que le produit obtenu a beaucoup d'analogie de structure avec une kaolinite mais sa teneur en silice est trop faible. Il s'agit vraisemblablement d'un assemblage de feuillets élémentaires T. O. dont la couche tétraédrique est incomplète. Ce fait avait été observé pour des phyllites T. O. magnésiennes ([2]).

— Pour confirmer l'influence minéralisatrice de $H_2C_2O_4$ dans la formation du kaolin, nous avons repris les expériences de Noll ([1]) mais diminué la température des essais. En chauffant à 200°C sous pression de vapeur d'eau un gel mixte SiO_2-Al_2O_3 ($SiO_2/Al_2O_3 = 2$), il ne se forme que $Al(OH)_3$-bayérite. Mais en ajoutant 5 % de $H_2C_2O_4$, la kaolinite se forme. La figure 2

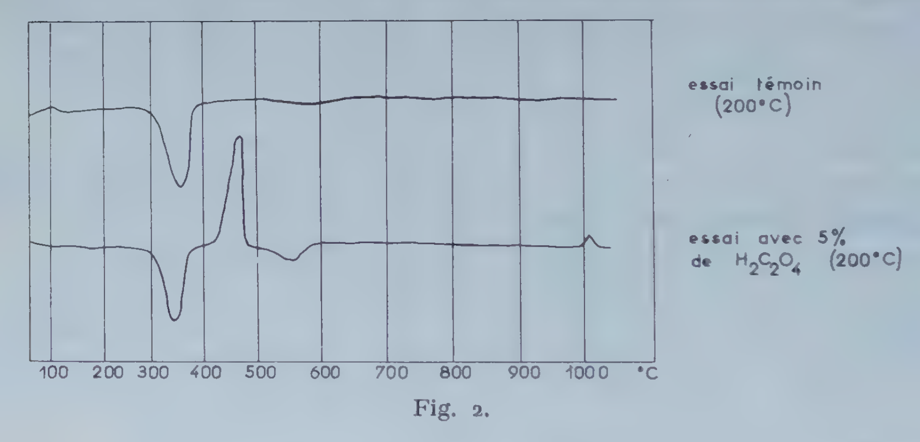


Fig. 2.

reproduit les courbes d'analyse thermique différentielle correspondantes.

— Les anions capables de former avec l'aluminium des complexes hexacoordonnés agissent donc comme minéralisateur dans la formation du kaolin. Dans la nature ce rôle peut être attribué aux constituants de l'humus.

(*) Séance du 26 juin 1961.

([1]) W. NOLL, *Mineralog. petrog. Mitt.*, 48, 1936, p. 210; W. NOLL, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Beilage*, 70, 1935, p. 65.

([2]) S. CAILLÈRE et S. HÉNIN, *Colloque international du C. N. R. S.*, n° 105, Paris, 1961.

([3]) C. GASTUCHE, J. J. FRIPIAT et C. DE KIMPE, *Colloque international du C. N. R. S.*, n° 105, Paris, 1961.

([4]) R. WEY et B. SIFFERT, *Colloque international du C. N. R. S.*, n° 105, Paris, 1961.

([5]) G. W. BRINDLEY, *Mineralogical Soc. London*, 1951, p. 71.

([6]) R. E. GRIM, Mc Graw Hill Cie, 1953, p. 370.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude de séléniures de chrome.* Note (*) de MM. **Maurice Chevreton** et **Félix Bertaut**, transmise par M. Louis Néel.

On décrit les structures monocliniques de Cr_3Se_4 et de Cr_7Se_8 apparentées au type NiAs. Dans ces composés non stœchiométriques les lacunes sont ordonnées à température ordinaire.

Les séléniures de chrome Cr_{1-x} Se sont préparés par chauffage prolongé à 1 100°C en tube de quartz scellé sous vide d'un mélange en proportion calculée de chrome et de sélénium de haute pureté. Après broyage le produit est recuit à 1 100°C et refroidi avec un gradient de 12°C/h. L'homogénéité est contrôlée aux rayons X (chambre à monochromateur). La composition est confirmée par dosage de chrome à l'état de Cr_2O_3.

Dans un premier stade on détermine le type de déformation ([1]) et la maille vraie qui est un multiple de celle de NiAs. Dans un deuxième stade, à l'aide des seules raies de surstructure, on détermine l'ordre des lacunes du réseau de chrome ([2]). Enfin, dernier stade, on évalue les déplacements atomiques ([1]) par rapport à la structure de NiAs de façon à obtenir le meilleur accord avec toutes les intensités observées.

Cr_3Se_4. — La maille monoclinique est multiple de celle indiquée par Haraldsen ([3]). Les lacunes occupent un réseau de translation $I\left(000; \frac{111}{222}\right)$. Le tableau I résume les paramètres cristallographiques dans le groupe $I\,2/m - (C_{2h}^3)$ qui reflète bien la parenté avec NiAs. La figure 1 décrit la structure dans les groupes $I\,2/m$, $C\,2/m$ (conventionnel) et $A\,2/m$. Sont isomorphes de Cr_3Se_4 les composés suivants : Ni_3Sn_4 ([4]), Fe_3Se_4 ([5]), Cr_3S_4 et $NiCr_2S_4$ ([6]), Co_3Se_4 ([7]), Ni_3Se_4 ([8]), V_3Te_4 ([9]), Cr_3Te_4 ([10]), $NiCr_2Se_4$ ([11]).

Tableau I.

Cr_3Se_4 monoclinique : $a = 6,32$; $b = 3,62$; $c = 11,77$ Å ; $\beta = 91°28'$; $Z = 2$; $D_x = 5,818$ g/ml.

Groupe $I\,2/m - C_{2h}^3$.

Positions atomiques.			x.	z.
Lacunes en	$(2a)$	(000)	0	0
Cr_I	» $(2c)$	$\left(00\frac{1}{2}\right)$	0	$\frac{1}{2}$
Cr_{II}	» $(4i)$	$\pm(x0z)$	0,022	0,240
Se_I	» $(4i)$	»	0,336	0,866
Se_{II}	» $(4i)$	»	0,329	0,379

Description $C\,2/m$: $\mathbf{a}' = \mathbf{a} + \mathbf{c}$; $\mathbf{b}' = -\mathbf{b}$; $\mathbf{c}' = -\mathbf{c}$; $a' = 13,21$ Å ; $\beta' = 151°26'$.

Description $A\,2/m$: $\mathbf{a}'' = -\mathbf{a}$; $\mathbf{b}'' = -\mathbf{b}$; $\mathbf{c}'' = +(\mathbf{a} + \mathbf{c})$; $c'' = a' = 13,21$ Å ; $\beta'' = 117°6'$.

Cr_7Se_8. — Ce composé constitue un type nouveau, non encore signalé d'ordre de lacunes. Celles-ci occupent un réseau de translation $F\left(000; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right)$. Les paramètres cristallographiques sont résumés dans le tableau II. La figure 2 décrit la structure dans les groupes F $2/m$ et C $2/m$ — (C^3_{2h}) (conventionnel).

TABLEAU II.

Cr_7Se_8 monoclinique $a = 12,67$; $b = 7,37$; $c = 11,98$ Å;
$\beta = 90°57'$; Z = 4; $D_x = 5,910$ g/ml.
Groupe F $2/m$ — C^3_{2h}.

Positions atomiques.			x.	y.	z.
Lacunes en		(4 a) (000)	–	–	–
Cr_I	»	(4 b) $\left(0\frac{1}{2}0\right)$	–	–	–
Cr_{II}	»	(8 e) $\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}0\right)\left(\frac{1}{4}\frac{3}{4}0\right)$	–	–	–
Cr_{III}	»	(8 h) $\pm\left(\frac{1}{4}y\frac{1}{4}\right)$	$\frac{1}{4}$	0,244	$\frac{1}{4}$
Cr_{IV}	»	(8 i) $\pm(x0z)$	0,494	0	0,268
Se_I	»	(8 i) »	0,173	0	0,122
Se_{II}	»	(8 i) »	0,669	0	0,126
Se_{III}	»	(16 j) $\pm(xyz; x\bar{y}z)$	0,422	0,240	0,131

Description C $2/m$: $\mathbf{a}' = -\mathbf{a}$; $\mathbf{b}' = -\mathbf{b}$; $\mathbf{c}' = \frac{\mathbf{a}+\mathbf{c}}{2}$; $c' = 8,65$ Å; $\beta' = 136°9'$.

Les atomes de sélénium formant un paquetage compact sensiblement hexagonal ont été omis dans les figures.

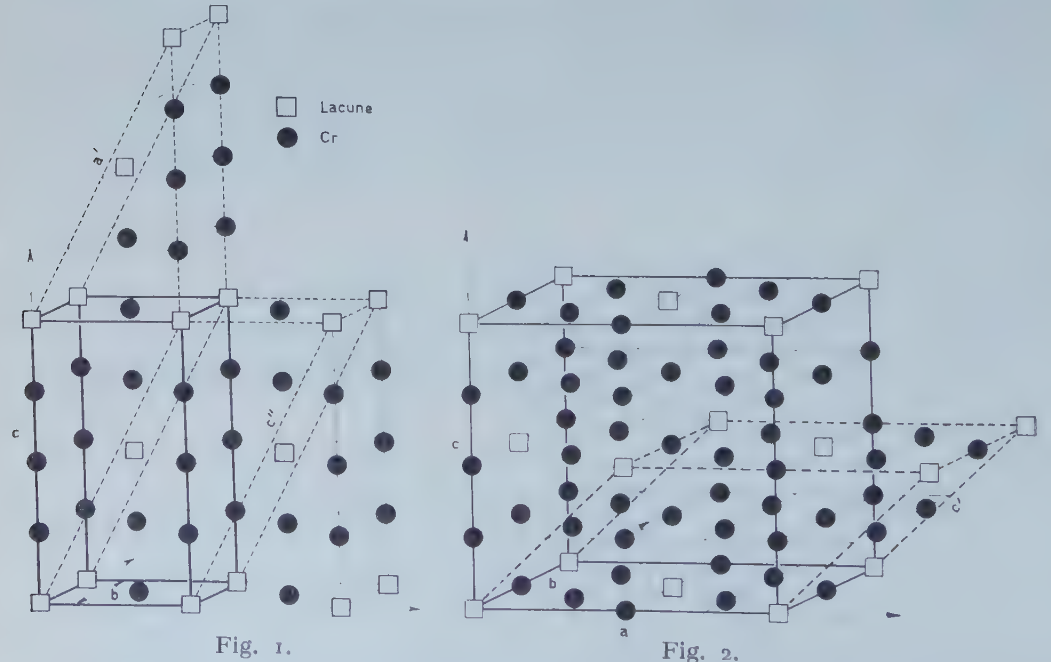


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Cr_3Se_4. Description I $2/m$ en trait plein, C $2/m$ et A $2/m$ en pointillé.
Fig. 2. — Cr_7Se_8. Description F $2/m$ en trait plein, C $2/m$ en pointillé.

Les deux composés étudiés vérifient l'hypothèse, énoncée par l'un de nous et basée sur des calculs d'énergie électrostatique ([12]), que dans des composés non stœchiométriques, à caractère même partiellement ionique, l'énergie électrostatique est suffisante pour provoquer l'ordre des lacunes. Un grand nombre d'études ([5]), ([6]), ([10]), ([11]), ([12]), ([13]), ([14]) est venu confirmer cette hypothèse.

Nous préciserons ultérieurement les domaines d'homogénéité, l'existence d'autres phases du système Cr-Se et leur structure magnétique par diffraction neutronique.

(*) Séance du 26 juin 1961.

([1]) La déformation est due à ce que les anions du paquetage compact se divisent en groupes ayant des voisinages différents. Dans Cr_3Se_4, Se_I et Se_{II} ont respectivement 5 et 4 voisins Cr. Dans Cr_7Se_8, Se_I, Se_{II} et Se_{III} ont respectivement 5, 6 et 5 voisins Cr.

([2]) En vertu du principe de Babinet, tout se passe comme si les raies de surstructure étaient dues à un réseau constitué uniquement par des atomes de chrome, placés à l'endroit des lacunes.

([3]) H. Haraldsen et F. Mehmed, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 239, 1938, p. 369.

([4]) H. Nowotny et K. Schubert, *Z. Metallkunde*, 37, 1946, p. 23.

([5]) A. Okazaki et K. Hirakawa, *J. Phys. Soc. Japan*, 11, 1956, p. 930.

([6]) F. Jellinek, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 620.

([7]) F. Bøhm, *Acta Chem. Scand.*, 9, 1955, p. 1510.

([8]) F. Grønvold et E. Jacobsen, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 1440; H. Haraldsen, *Experientia*, S. 7, 1957, p. 165.

([9]) F. Grønvold, O. Hagberg et H. Haraldsen, *Acta Chem. Scand.*, 12, 1958, p. 971.

([10]) A paraître en collaboration avec F. Jellinek.

([11]) M. Chevreton (sous presse).

([12]) E. F. Bertaut, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 557.

([13]) J. S. Kasper et J. S. Prener, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 246.

([14]) J. S. Kasper et C. L. Christ, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1897.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble et Faculté des Sciences de Lyon, Centre de 3e cycle de Génie chimique.*)

GÉOLOGIE. — *Nature minéralogique de la fraction argileuse des sédiments sidérolithiques et des argiles de décalcification de la feuille de Poitiers.* Note (*) de M. **Michel Steinberg**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La kaolinite est le minéral prédominant de ces sédiments, mais elle est toujours associée à de l'illite et parfois à de la montmorillonite. La goethite est également très fréquente. Ces caractères minéralogiques sont communs aux argiles sidérolithiques et aux argiles récoltées dans des poches des calcaires jurassiques.

J'ai étudié une trentaine d'échantillons provenant de points variés de la feuille géologique de Poitiers.

La détermination minéralogique a été faite par la technique des agrégats orientés, à l'aide d'un diffractomètre C. G. R.

Les résultats sont représentés sur la figure, sous forme d'un diagramme triangulaire où les sommets représentent, respectivement, la kaolinite, la montmorillonite et l'illite.

Les déterminations quantitatives, même à l'aide d'un diffractomètre, sont délicates. Ceci tient essentiellement au fait que le fond continu produit par le support des échantillons (lame de verre) et les fractions non cristallisées ou mal orientées des échantillons, est très variable d'une préparation à l'autre.

La difficulté a été tournée de la manière suivante :

— l'élimination du fond continu est faite de manière graphique, de manière à isoler les pics;

— on considère uniquement, pour chaque minéral, la raie (001) qui est généralement la plus forte.

A la longueur de la plus grande des raies (001) d'un spectre, on fixe une valeur donnée (10 par exemple) et par une règle de trois on calcule les valeurs correspondantes pour les raies (001) des autres minéraux [1].

Ces valeurs obtenues, on calcule le pourcentage que représente chacune d'entre elles par rapport à leur somme. La construction du diagramme triangulaire est ensuite effectuée de manière classique.

Les pourcentages ainsi obtenus donnent, semble t-il, une idée assez exacte de la composition minéralogique des échantillons, mais il faut souligner qu'il s'agit de valeurs relatives pouvant être entachées d'erreur plus ou moins systématiques.

L'ensemble des résultats donnés ici provient d'échantillons traités de manière identique. J'ai toujours mesuré la longueur des pics sur des diffractogrammes d'agrégats glycérinés (afin d'écarter les feuillets de la montmorillonite), la grosseur des particules de la préparation étant voisine du micron.

Cette méthode, relativement simple lorsqu'on se trouve en présence d'un mélange de kaolinite, illite et montmorillonite, devient plus délicate

si le sédiment étudié contient en plus de la chlorite. En effet, la raie (001) de ce minéral à 14 Å rend plus difficile l'estimation du fond continu pour la raie (001) de la montmorillonite glycérinée (17-18 Å) et surtout la raie (002) de la chlorite se confond avec la première raie de la kaolinite (7,14 Å).

En utilisant ce procédé graphique, on voit sur la figure 1 que les sédiments sidérolithiques se caractérisent de la manière suivante :

— prédominance absolue de la kaolinite à l'exception d'un échantillon récolté à Montmorillon (Vienne) et particulièrement riche en montmorillonite;

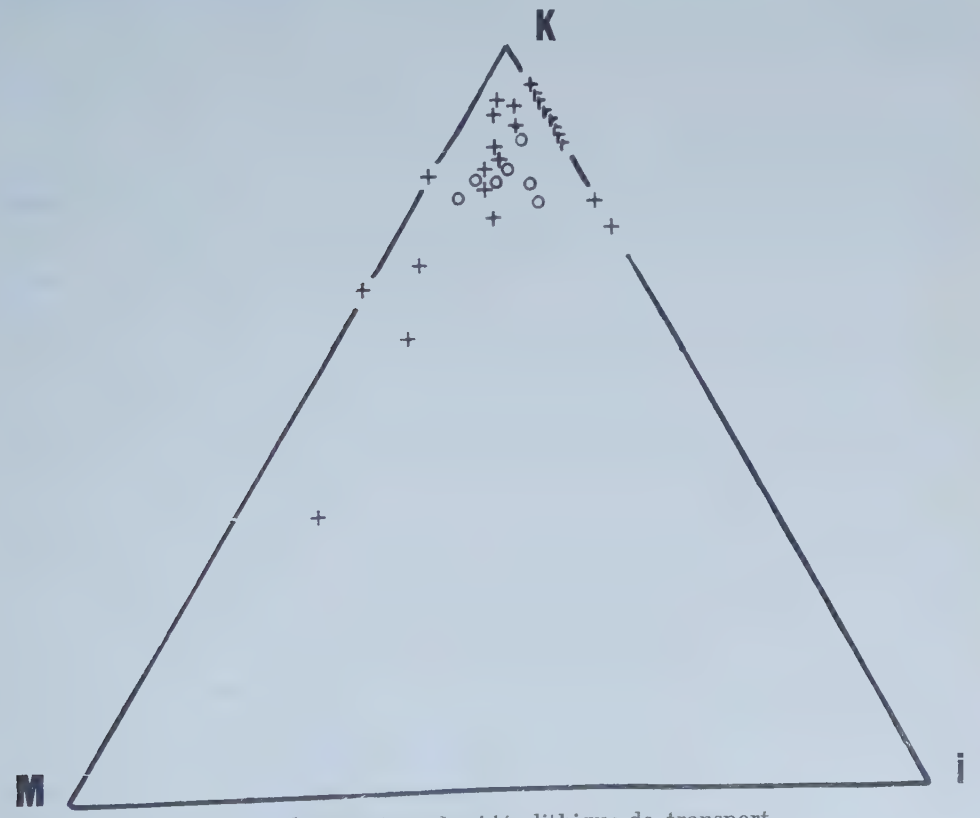
— présence constante d'illite associée à cette kaolinite;

— présence assez fréquente de montmorillonite;

— enfin, bien que non figurée sur le diagramme, ces sédiments contiennent presque tous de la goethite (raies à 4,14, 2,68 et 2,42 Å).

Ces résultats sont conformes à ceux généralement donnés pour les assises sidérolithiques ([2]), ([3]), toutefois la présence constante d'illite a rarement été signalée.

La figure comporte également les points obtenus à partir des spectres



Croix : Échantillons de sidérolithique de transport.
Cercles : Échantillons d'argiles des poches des calcaires jurassiques.

des échantillons récoltés dans des poches du Bajocien et du Bathonien de la feuille de Poitiers.

On constate que les résultats sont identiques à ceux obtenus pour le Sidérolithique.

Ainsi se pose un problème asses complexe qui est la distinction entre le Sidérolithique de transport et les argiles des poches de décalcification. Le remplissage des fentes du Jurassique par le Sidérolithique est un phénomène qui a été signalé à maintes reprises, et de fait sur le terrain, en dehors du mode de gisement, l'aspect des argiles du Sidérolithique est le plus souvent le même que celui des argiles en poches dans les calcaires. La nature minéralogique de ces sédiments étant de plus semblable, la distinction entre les deux formations est, de ce fait, compliquée.

La seule propriété physique qui permette, au laboratoire, de distinguer ces deux sortes d'argiles est le pH de la suspension aqueuse des échantillons. Nettement acide pour le Sidérolithique de transport, le pH est toujours basique pour les sédiments récoltés dans les poches du Jurassique. Mais, en admettant le remplissage de ces fissures par du Sidérolithique, cette basicité peut très bien avoir été acquise *a posteriori* par la circulation des eaux.

La technique sédimentologique qui devrait permettre de se rendre compte s'il existe une différence d'origine entre ces sédiments est l'étude de leurs minéraux lourds.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) A. DESPRAIRIES, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2907.

(2) G. MILLOT, *Relations entre la constitution et la genèse des roches sédimentaires argileuses*, 1949 (*Bull. Ass. Ing. Geol. Univ. Nancy*).

(3) G. KULBICKI, *Étude du Sidérolithique du Nord de l'Aquitaine* (*Thèse*).

(*Laboratoire de Sédimentologie, Orsay.*)

GÉOLOGIE. — *A propos du « Sidérolithique » sous-vendéen.* Note (*) de M. CLAUDE KLEIN, présentée par M. Pierre Pruvost.

Entre Poitiers et Thouars il existe des roches « malades » des formations meubles de transport (Sidérolithique *s. l.*) et des formations cimentées superficielles.

1. *L'altération profonde des roches du socle.* — De nombreuses carrières exploitent, sur plusieurs mètres (5 à 10 m) le produit *in situ* de l'altération des granulites : au Nord-Est de Lageon, à Lhopiteau, à Noirterre (le Four), entre Maisontiers et Tessonnière (butte 150), au Sud et au Sud-Est de Lhoumois (butte 171, Bel Air), etc. La granulite saine est riche en feldspaths potassiques (orthose et microcline) et l'on observe, en coupes fraîches, les différents stades de la décomposition de ces feldspaths en une argile kaolinique blanche au sein de laquelle sont noyés les grains de quartz et les paillettes de mica.

A la sortie Est de Boussais c'est le granite à biotite qui est décomposé en une arène de teinte parfois rouge violacé. A Sourches-le-Bas ce même granite, granulitisé, est altéré au voisinage de la couverture liasique. Dans la même disposition, les amphibolites de la tranchée d'Airvault et le granite rose à amphibole de la Gouraudière sont désagrégés sur 1 à 2 m.

Au Nord de Viennay, la briqueterie Ayrault exploite, sur plus de 10 m, les produits de l'altération profonde du Briovérien métamorphique (schistes micacés, gneiss granulitique).

Les faits constatés dans la tranchée d'Airvault ou à la Gouraudière et la présence d'une arkose fossilifère (Domérien) au Nord d'Azay-sur-Thouet, incitent à penser qu'une partie au moins de ces faciès d'altération profonde seraient préliasiques. Cependant la plus grande partie des roches « malades » que nous venons de signaler se sont vraisemblablement constituées à des époques plus récentes du Secondaire et du Tertiaire.

2. *Les formations meubles de transport dans l'Entre-Plaine-et-Gâtine du Poitou septentrional.* — 1° La plus remarquable de ces formations est un cailloutis à galets de quartz et de silex qui se trouve être cartographié sous quatre signes différents dans le cadre de la feuille de Bressuire (2e éd.) : l^4 barré, J barré, m_{III}, *mp*.

A Lhopiteau les produits *in situ* de l'altération de la granulite (plus de 8 m) sont masqués sous 2 à 3 m d'un sable argileux grossier renfermant des galets de quartz souvent très réguliers de forme et des galets de silex de teinte noir-bleuté, eux-mêmes indiscutablement roulés mais de forme quelconque. On retrouve la même formation, dans la même disposition, à Saint-Porchaire (tranchée de la route de Chambroutet), au Four (Ouest de Noirterre), à Leigné, à Lageon. Au Nord-Est de Saurais, près de la Guénerie, on voit, sur 2 à 2,50 m, une masse de galets de quartz et de galets de silex inclus dans une gangue sableuse et nettement interstratifiés dans des sables rougeâtres, graveleux et argileux à la base, plus fins et moins argileux au

sommet. Le même cailloutis s'observe, plus ou moins remanié, dans le bois de Magot, autour de l'étang Rousseau, près de la Ferme Neuve, aux Hautes Noues et au Nord-Ouest de la Pionnière où il est associé à des argiles jaunes, grises, blanches ou panachées tantôt pures, tantôt riches en sable.

2° Au sommet de la butte cotée 150 (Sud-Ouest de Tessonnière) la granulite altérée est surmontée par une formation de transport : il s'agit soit d'un sable argileux riche en paillettes de mica et dans lequel les grains de quarts ont des arêtes émoussées, soit d'un sable gris très fin, soit d'une argile blanche très pure. Ces trois faciès sont superposés dans une petite carrière voisine de la carrière principale.

A la Maucarrière, la série sédimentaire comporte, à la base, des bancs d'une argile gris bleuté ou jaunâtre alternant avec des lits d'un sable fin et clair. Souvent les argiles offrent un aspect feuilleté : les feuillets argileux sont séparés par une pellicule de sable siliceux blanc et pulvérulent (ainsi entre la Maucarrière et Enjouran, ainsi au Nord de la route Airvault-Saint-Jouin, à la latitude de Douron).

A Viennay les roches malades du socle sont masquées sous deux — et même trois — formations sédimentaires distinctes. D'une part, des argiles noires ou grises, épaisses de 1 à 1,50 m, auxquelles succèdent des sables gris très argileux, dans la partie centre-nord du front de taille. Dans la partie Est de ce front c'est un niveau caillouteux (20 à 50 cm), riche en fragments de quartz ou de phtanites aux angles émoussés et noyés dans un sable graveleux, qui repose sur le socle altéré. Il semble que cette assise ainsi que les argiles grises ou sépia coupées de lits de sables qui la surmontent soient stratigraphiquement distinctes des argiles noires et des sables argileux gris qui occupent la poche centrale. D'autre part, et nappant le tout, une masse argilo-sableuse ou sablo-argileuse de teinte ocre ou blanche, riche en grains de quartz peu usés et en mica, renferme localement des fragments de grès à ciment ferrugineux. La formation prend, dans ce cas, un aspect marbré (teinte rouille). Des nodules ferrugineux apparaissent également au sein des roches altérées en place du socle, lesquelles se distinguent alors mal de la formation de transport culminante. Du moins est-il clair que cette dernière procède, selon toute vraisemblance, de la mobilisation ou du lessivage des produits d'une altération profonde préalable des roches du substratum.

3° A Borcq et à Douron certains faciès sont plus originaux : si les sables des Patelières offrent, dans les parties inférieure et moyenne du front de carrière un cachet cénomanien fort net, il existe à Borcq, tant à l'Ouest qu'au Nord du village, des sables grossiers, très argileux et très rubéfiés, auxquels sont associés des blocs siliceux, d'aspect scoriacé, que G. Waterlot a considérés comme des meulières [1]. De tels blocs sont visibles au pied de la croix dressée au carrefour de la route des Patelières et de la route d'Airvault, ainsi que dans une mare située en bordure de cette dernière et dans les champs voisins. A Douron, près du château d'eau (cote 129)

des sables rouges comportent, au sommet, de minces plaquettes d'une meulière blanchâtre tandis que des blocs de grès, très fortement et très irrégulièrement silicifiés, couronnent le mamelon.

3. *Les grès et les poudingues associés aux formations meubles précédentes.* — A 1 500 m à l'Ouest de Douron le sommet de la butte cotée 130 porte des dalles degrès siliceux à grain très fin et de teinte claire. On retrouve le même faciès (cassure lisse, aspect vitreux) à l'Ouest de Borcq (butte 139). Dans le bois de Véluché, outre les grès à ciment ferrugineux naguère utilisés par les forges de La Peyratte, il existe des grès siliceux à gros grains de quartz, à cassure lustrée, de teinte ocre. Des grès analogues couronnent la butte 122, au Nord-Ouest de Taizé, et se retrouvent dans le parc d'Oiron. Au Sud-Est et au Sud de Rigné (notamment près du point coté 119) des amas ou des traînées de galets (quartz et surtout silex jurassiques) confèrent à certaines dalles l'aspect d'un véritable poudingue. Si donc les sables de Rigné peuvent être considérés comme du Cénomanien probable, on doit admettre que le sommet de ces sables a été activement raviné et que les phénomènes de silicification superficielle dont portent témoignage les grès et poudingues qui coiffent les buttes, sont postérieurs à ces remaniements.

A l'Ouest et au Sud-Ouest de la Maucarrière les dalles gréseuses ont un ciment parfois très ferrugineux, tandis que les grès siliceux l'emportent à la Salle Guibert (buttes 139 et 150), dans le bourg d'Enjouran, entre Maisontiers et Lhopiteau (près du Petit Buisson), au Sud de Lhopiteau (butte 156), entre Lhopiteau et Chiché.

Dans ces mêmes contrées les grès sont associés à un poudingue à ciment siliceux au sein duquel on identifie parfaitement les galets de quartz *et les galets de silex* du cailloutis que nous avons précédemment décrit : ainsi à Lhopiteau, à la Grande Noue (Ouest de Maisontiers), au sommet de la butte 150 (Sud-Ouest de Tessonnière).

Conclusions. — 1° Le cailloutis à galets de quartz et de silex qu'on rencontre de Bressuire au bois de Magot nous paraît offrir la même signification et occuper le même niveau stratigraphique que le cailloutis à chailles de la formation de la Brenne avec lequel il présente d'ailleurs de réelles analogies de faciès (Éocène supérieur) ; 2° Ce cailloutis est associé à des sables et à des argiles qui n'ont malheureusement pas livré de fossiles : leurs caractères granulométriques et leur composition minéralogique permettent cependant de les distinguer des terrains cénomaniens ; la présence à Borcq et à Douron d'horizons meuliers renforce d'autre part le bien-fondé de leur attribution à la série des terrains dits « sidérolithiques » ; 3° Les grès et poudingues associés sont les produits de silifications fini-ou post-sidérolithiques tandis que les roches « malades » sous-jacentes témoignent d'une altération pré-sidérolithique du socle vendéen.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) G. WATERLOT, *Ann. Soc. géol. Nord.*, 66, 1946, p. 171-179.

(*Institut de Géographie, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de Houiller dans l'unité inférieure des nappes du Guil (Zone du Briançonnais).* Note (*) de M. **Daniel Lonchampt**, transmise par M. Léon Moret.

Au cours de l'étude du gisement paléovolcanique permien de la fenêtre du Guil, nous avons découvert un affleurement de terrains carbonifères inconnus jusqu'à présent dans cette région. Nous ne rappellerons pas ici la description détaillée de cette coupe très célèbre qui nous est offerte par la gorge profonde du Guil quelques kilomètres à l'Est de Guillestre [1]. Le cœur de l'anticlinal de l'unité inférieure du Guil était jusqu'à présent considéré comme constitué d'andésites surmontées par le verrucano et les quartzites triasiques. La rive gauche du Guil, en bordure même du torrent, ne montre que des roches volcaniques de teinte verte ou violacée. La rive droite par contre présente, à la base, des roches pyroclastiques acides encore plus anciennes qui, par leur plongement Sud-Est disparaissent sous le Guil, n'affleurant plus en rive gauche. Toujours sur cette rive, en bordure gauche mais surtout droite d'une crevasse par où descend le ruisseau intermittent de Pré Riond, affleure un petit pointement du socle. La crevasse, très étroite et subverticale, est due à une petite faille jalonnée de mylonites. L'affleurement du socle est constitué d'Ouest en Est par :

— un petit pointement disparaissant sous les éboulis, formé de grès sombres micacés avec des passées de schistes noirs très fins;

— plusieurs bancs de grès clairs eux aussi micacés, se chargeant localement en galets de cristallin.

L'épaisseur de ces niveaux, redressés à la verticale, est d'environ 20 m. Sur l'échantillon, la ressemblance de ces grès noirs ou clairs avec les grès du Houiller briançonnais de Chanteloube ou de Réotier notamment est frappante. L'étude pétrographique ne fait que confirmer cette identité de faciès.

Grès noir. — Au microscope la roche est constituée de quartz, feldspaths, biotite, muscovite, sphène, séricite, argiles et minéraux opaques. La dimension maximale du grain ne dépasse pas 0,5 mm. Le quartz est l'élément prédominant dans la roche; il se présente en fragments anguleux légèrement émoussés. On voit également quelques microgalets de quartzites fortement pigmentés par des oxydes de fer; les débris de feldspaths sont en général complètement altérés et indéterminables. Il existe cependant quelques individus d'une fraîcheur remarquable qui sont de l'oligoclase. Le sphène est lui aussi nettement détritique et souvent altéré. Ces minéraux sont emballés par une pâte cryptocristalline quartzeuse et phylliteuse (séricite, argiles), parcourue par des filets chargés de matière charbonneuse brun noirâtre. La muscovite est abondante, en lamelles effilochées. Quelques

lamelles montrent cependant des caractères très nets de recristallisation, soit à partir de la séricite, soit à partir de biotites.

Grès clairs. — Le grain est encore plus fin que dans les grès noirs, et le ciment pélitique ainsi que les micas sont plus abondants. Les grains de feldspaths sont rares. Ceux de quartz ont une extinction fortement onduleuse. La biotite est chlorotisée, les traces de clivages, ainsi que dans la muscovite, sont épaissies par des traînées opaques. Ces micas sont fréquemment flexueux, tordus, parfois déchirés en fines lanières suivant les clivages, et se groupent localement en faisceaux.

La nature et la structure de ces roches gréseuses à ciment pélitique correspondent assez bien à des dépôts rapides, sans classement, de matériaux résiduels arrachés brusquement par l'érosion. De tels phénomènes ont pu se produire lors d'une phase de plissement, ce qui serait en accord avec l'opinion de certains auteurs [2] qui insistent sur ces mouvements précédant le dépôt du verrucano, mouvements qui ont vraisemblablement débuté pendant la sédimentation houillère. L'absence de fossiles ne nous permet pas de dater avec précision ces grès. Mais par analogie de faciès avec les terrains houillers de la haute vallée de la Durance, nous pouvons leur attribuer un âge westphalien supérieur. Nous ne retrouvons pas ici la puissante assise conglomératique de la Blachière (Haute-Ubaye), présumée stéphanienne par M. Gidon, et qui pourtant se situe dans le même axe anticlinal. L'étendue trop réduite de l'affleurement ne permet cependant pas de conclure à une lacune de ce Stéphanien, bien qu'elle soit possible.

Quant au mode de gisement actuel de ce Houiller du Guil, il semble qu'on ait ici une écaille issue de la charnière anticlinale plutôt que la charnière elle-même, cette « écharde » venant se coincer dans les roches volcaniques.

Bien que réduit, cet affleurement présente cependant un grand intérêt tectonique, car nous connaissons maintenant la semelle houillère de l'unité inférieure du Guil. Elle confirme l'analogie existant entre cette dernière et les écailles frontales de Réotier-Chanteloube, ainsi que l'avait déjà établi J. Debelmas [3].

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) M. Gignoux et L. Moret, *Trav. Labor. Géol. Grenoble*, 21, 1937, p. 222. et J. Debelmas, *Bull. Serv. C Géol. Fr.*, n° 257, 1959, p. 173.

(2) R. Feys et Ch. Greber, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 20, 1950.

(3) J. Debelmas, *Mém. Serv. C. Géol. Fr.* 1955.

(Laboratoire de Géologie et Minéralogie, Faculté des Sciences, Grenoble.)

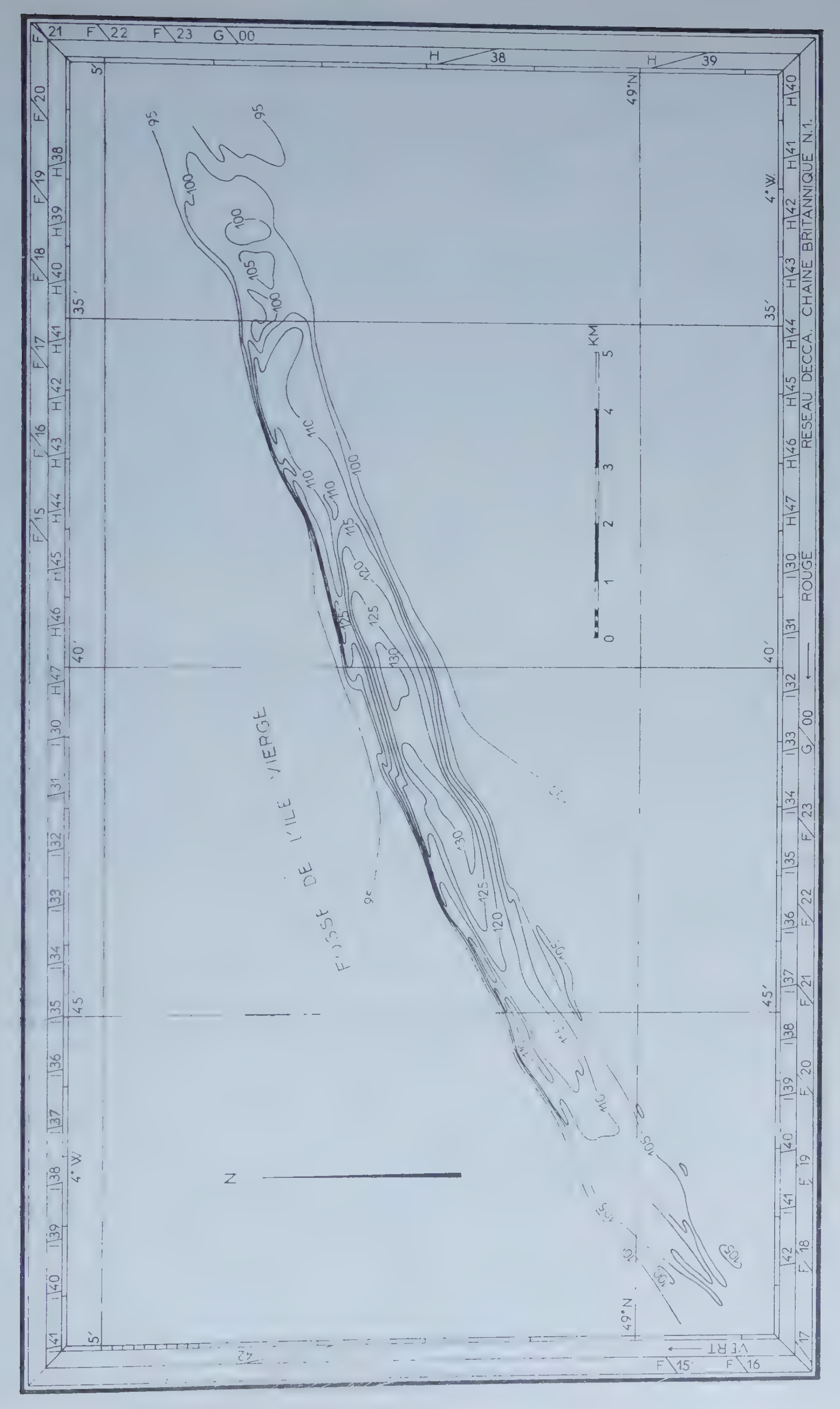
GÉOLOGIE SOUS-MARINE. — *Sur une nouvelle fosse de la Manche occidentale, la « fosse de l'île Vierge ».* Note (*) de M. **Gilbert Boillot**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Le plateau continental celtique et la Manche occidentale forment autour de la Bretagne une immense plate-forme sous-marine où les accidents topographiques sont rares. Les cartes marines signalent cependant dans la Manche quelques « fosses », sortes de gouttières allongées de l'Est - Nord-Est à l'Ouest - Sud-Ouest, dont la profondeur dépasse parfois de 80 m les cotes du plateau avoisinant, et qui peuvent donc servir de repères pour la navigation au sondeur. La plus grande de ces fosses est la « fosse centrale », qui s'étend depuis le Nord de Cherbourg jusqu'au large de Roscoff. Une autre, qui semble la continuer, se situe au Nord-Ouest de l'île d'Ouessant. Entre ces deux fosses, on ne connaissait aucune dépression importante.

Depuis un an cependant, les langoustiers bretons vont pêcher dans une dépression, inconnue jusqu'ici, qu'ils ont nommée « fosse de l'île Vierge », parce qu'elle se trouve au Nord du phare du même nom ([1]). Sur leurs indications, je suis allé, à bord du *Pluteus II* ([2]), reconnaître cette fosse, en faire un levé topographique et y tenter des dragages géologiques. Sa forme est très allongée (*fig.*) ([3]), avec une longueur de 20 km environ pour une largeur de 1,5 km et une profondeur maximale de 132 m. Le rebord nord est très abrupt et forme même par endroits une véritable falaise. Au pied de cette falaise se trouve généralement un ressaut assez souple de 5 m de hauteur; puis une pente douce conduit au fond même de la dépression. Vers le Sud, la remontée est lente, mais il existe toujours une rupture de pente à l'endroit où l'on atteint le rebord du plateau. Fait curieux, ce rebord sud est plus profond (100 m) que le rebord nord (95 m), et cette légère dénivellation se maintient à l'Ouest, au-delà de la terminaison de la fosse, sous la forme d'une petite « cuesta » qui prolonge le rebord nord.

La falaise nord est rocheuse et a permis par deux fois de ramasser des échantillons de roches « en place ». C'est une craie glauconieuse, qui évoque la craie verte du Turonien inférieur ([4]). En revanche, le ressaut du pied de la falaise ne semble pas rocheux. Les dragages ont chaque fois rapporté un sable grossier, riche en quartz, ce qui est anormal dans cette partie de la Manche (G. Boillot, 1961) ([5]).

Le ressaut est donc vraisemblablement un banc de sable plus ou moins remanié par les courants actuels, mais dont l'origine peut être ancienne et continentale. Enfin, le fond de la fosse est occupé par des cailloutis, parfois sableux, et la pente sud par des sables à Bryozoaires, plus ou moins caillouteux où percent çà et là quelques pointements rocheux. Les deux


FOSSE DE L'ILE VIERGE
RESEAU DECCA. CHAINE BRITANNIQUE N.1.
ROUGE
VERT
KM
0 1 2 3 4 5
N
49° N.
4° W.
35'
40'
45'
5'

extrémités de la fosse paraissent encombrées par des bancs de sable, mais à l'Ouest des reliefs irréguliers, où la drague peuts 'accrocher, évoquent une morphologie karstique (lapiez).

L'intérêt géologique de cette nouvelle fosse est multiple. En premier lieu, elle constitue une importante écorchure dans la couche tabulaire du Crétacé, qui forme le fond horizontal de la Manche. Elle permet ainsi au Turonien d'affleurer, ce qui précise les travaux antérieurs sur cette région (L. Dangeard, 1928; W. B. R. King, 1954) [6]. Ensuite, elle est un jalon supplémentaire pour la connaissance du réseau karstique ancien que représentent les fosses de la Manche occidentale (G. Boillot, 1960) [7]. La fosse de l'île Vierge prolonge assez bien la fosse centrale vers la fosse d'Ouessant. Enfin, elle permet peut-être d'expliquer la formation de ce réseau. La forme rectiligne et verticale de la falaise nord évoque, en effet, une faille. La vallée karstique se serait ainsi installée à l'endroit d'une cassure de la couche crayeuse. Cette cassure n'a joué que de 5 m depuis le Crétacé, comme le montre la dénivellation entre le rebord nord et le rebord sud de la fosse et la cuesta qui la prolonge à l'Ouest. Mais elle peut correspondre à une faille plus profonde et plus ancienne.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) A 24 miles exactement, au Nord magnétique (*voir* la position sur la figure), l'île Vierge se trouve sur la côte nord du Finistère, à mi-chemin entre Roscoff et Ouessant.

(2) Navire océanographique de la Station biologique de Roscoff. Le Directeur de la Station, G. Teissier, a autorisé cette mission.

(3) Courbes de niveau de 5 en 5 m à partir du o des cartes marines (plus basses mers). Levé topographique par écho-sondage (précision : 50 cm à 1 m). Navigation par système Decca (précision : 60 à 70 m). Fond cartographique Decca L (D 1) 2644. Le *Pluteus II* effectua 25 profils, distants de 1 km environ, et perpendiculaires à la fosse, en suivant les hyperboles vertes du réseau Decca, portées en marge de la figure, et en relevant la position Decca toutes les 2 mn. Corrections des hauteurs de la marée en prenant pour base la marée à l'Abervrach (prédiction du Service hydrographique de la marine pour les journées du 26 mai et du 14 juin 1961).

(4) Les échantillons ont été examinés par Y. Le Calvez et P. Marie. Voici le résultat de cet examen : « craie calcaro-dolomitique, recristallisée et glauconieuse. Quelques grosses Globigérines très encroûtées. Faciès de la roche rappelant la proximité des couches à Orbitolines, mais n'ayant procuré aucun Foraminifère caractéristique du Cénomanien. Évoque la base du Turonien, souvent riche en grosses Globigérines comparables à celles trouvées ici » (P. Marie).

(5) *Cahiers Biologie marine*, t. 2, 1961, p. 187-208.

(6) L. Dangeard, *Ann. Inst. Océanogr.*, nouv. série, 6, fasc. 1, 1928; W. B. R. King, *Quart. J. Geol. Soc. of London*, 110, 1954, p. 77-102.

(7) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2219.

(*Laboratoire de Géographie physique et de Géologie dynamique, Faculté des Sciences, Paris.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sur les « illites gonflantes ». Identification, analogies et nomenclature.* Note (*) de M. **André Rivière**, Mlle **Solange Vernhet** et M. **Herman Willem Van der Marel**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude des variations des grands écarts réticulaires en présence de différents cathions et du glycérol conduit à distinguer nettement (malgré certaines analogies) l'illite gonflante de Van der Marel des montmorillonites, des vermiculites et des illites.

L' « illite gonflante », décrite par l'un d'entre nous (V. d. M.) sous le nom d' « ammersoïte » [1], [2] a été réétudiée au Laboratoire de Sédimentologie de la Faculté des Sciences à l'occasion d'un travail d'ensemble relatif à la création d'une collection de minéraux-types pour le Groupe français des Argiles. Les mesures ont été faites dans des conditions de réglage géométrique aussi parfaites que possible du diffractomètre CGR utilisé. Plus de 100 essais ont été effectués.

Nous avons complété et précisé les données initiales exposées dans les publications antérieures de Van der Marel [1], [2]. Les échantillons étudiés donnent lieu aux observations suivantes :

1° En dehors de l'illite gonflante, et d'une petite quantité de kaolinite et d'illite ordinaire, on a observé des traces de chlorite.

2° En présence d'ions K, l'écart réticulaire de l'illite gonflante diminue et l'on obtient, pour des valeurs comprises entre 9,96 et 10 Å, un pic aigu qui ne se distingue pas de celui que donne une illite vraie, sinon par une base plus large.

3° En présence d'ions Na, on obtient un pic très élargi, au sommet obtus correspondant à des écarts réticulaires compris entre 10 et 12 Å.

4° En présence d'ions NH_4 on obtient un pic au sommet obtus correspondant à un écart réticulaire voisin de 12,8 Å.

5° En présence d'ions Ca, l' « illite gonflante » présente un écart réticulaire qui est resté compris entre 14,16 et 14,57 Å, diminuant en présence de petites quantités d'ions alcalins. Après traitement par le glycérol ces valeurs atteignent de 17,80 à 18,3 Å.

6° La présence d'ions alcalins diminue très sensiblement la hauteur du pic obtenu à la suite du traitement par les ions Ca et atténue l'action du glycérol. Avec les ions Na tout au moins, cet effet est considérablement aggravé en présence d'ions volumineux, comme nous avons pu le constater avec des quantités très faibles d'hexamétaphosphate de soude (souvent utilisé comme défloculant). Si la concentration vient à augmenter, la réflexion 14-15 Å peut être presque complètement masquée. Les mêmes actions peuvent s'observer avec certaines montmorillonites, mais elles sont moins accusées. Il convient donc d'éviter l'emploi des hexamétaphosphates

ou pyrophosphates de soude dans la préparation des agrégats orientés ou d'employer des techniques qui permettent l'élimination de ces sels.

7° Avec des préparations *bien orientées*, le traitement par les ions Ca fait apparaître une raie à 2,81 Å environ, parfois de grande intensité et qu'il ne faut pas confondre avec la raie (005) des chlorites. Cet artefact se manifeste avec toutes les phyllites, mais il est particulièrement marqué avec beaucoup d'illites et certaines montmorillonites.

8° Avec les préparations glycérinées, les réflexions d'ordre 2 et 3 sont faibles, mais compte tenu des impuretés présentes, peut-être pas beaucoup plus que pour certaines montmorillonites.

9° Par chauffage à 530° pendant 1 h, il y a blocage du grand écart réticulaire aux environs de 10 Å, à une valeur un peu supérieure à celle qui a été obtenue avec divers échantillons de montmorillonites.

10° La capacité d'échange de base, voisine de 35 méquiv pour 100 g est basse et voisine de celle de nombreuses illites.

Ces résultats conduisent aux conclusions suivantes :

1° Les écarts réticulaires obtenus en présence d'ions Ca et après traitement par le glycérol (ainsi d'ailleurs que ceux obtenus en présence d'ion Al ou Mg) ne permettent pas de distinguer l'Ammersoïte des montmorillonites. Par contre l'écart réticulaire voisin de 10 Å obtenu en présence d'ions K, sépare nettement le minéral de Van der Marel des montmorillonites (qui donnent 11 Å dans les mêmes conditions).

2° Les écarts réticulaires obtenus en présence des ions Ca et Mg, compris entre 14 et 15 Å, et l'écart réticulaire de 10 Å obtenu en présence d'ions K rapprochent l'Ammersoïte des vermiculites, mais l'écart de 12,8 Å obtenu en présence d'ions NH_4 (au lieu de 11 Å pour les vermiculites d'après les données classiques) sépare nettement l'Ammersoïte des vermiculites.

3° La faible capacité d'échange de base, 35 méquiv pour 100 g au lieu de 100 ou davantage pour les montmorillonites et les vermiculites sépare nettement l'Ammersoïte de ces phyllites.

4° La réduction des écarts réticulaires en présence d'ions alcalins sépare nettement l'Ammersoïte des chlorites.

5° Le fait des possibilités d'écartement des feuillets sépare nettement l'Ammersoïte des illites vraies.

Ainsi donc, d'*un point de vue strictement expérimental*, les « illites gonflantes » (ou tout au moins le minéral de Van der Marel) se séparent *sans ambiguïté* des différents types bien définis de phyllites à trois couches (illite, vermiculite, montmorillonite), malgré les affinités qu'elles présentent avec chacune de celles-ci. En fait il semble bien que de tels minéraux ont été très souvent rencontrés dans la nature par de très nombreux auteurs, et décrits sous les vocables de vermiculite gonflante, illites gonflantes, montmorillonites quand ils n'ont pas été confondus avec des chlorites.

Le fait que les minéraux voisins de l'argile de Van der Marel semblent

bien caractérisés par leurs propriétés expérimentales — quelle que puisse être l'interprétation structurale qu'on en veuille donner — nous paraît légitimer leur réunion sous un terme particulier, ne prêtant pas à confusion, ce qui aurait l'avantage d'éviter beaucoup d'ambiguïtés et de restituer une signification mieux définie aux vocables classiques : illites, montmorillonites, vermiculites, qui n'auraient plus besoin ainsi d'être parfois qualifiées de « gonflantes ». En raison des travaux antérieurement effectués par l'un d'entre nous (V. d. M.), il nous paraît légitime de conserver le nom d'Ammersoïte proposé par lui.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) *Soil Science*, 78, n° 3, 1954, p. 163.

(2) *Versl. Landbouwk*, Onderzoek n° 61, 8, Gravenhage, 1955.

PÉDOLOGIE. — *Évaluation de la proportion et de la nature des réseaux expansibles dans un mélange d'argiles.* Note (*) de M. **Jean-Claude Nadeau**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'examen de la cinétique de l'évaporation à 110° du glycol ($CH_2OH—CH_2OH$) à partir d'un mélange argile-glycol permet de distinguer les réseaux expansibles du type montmorillonite (rétention du glycol en couche bimoléculaire) ou du type vermiculite (rétention en couche monomoléculaire) et les réseaux non expansibles (kaolonite, chlorite, illite fermée).

La formation d'un complexe stable argile-glycol par adsorption d'une couche de molécules organiques permet, connaissant l'encombrement de la molécule de glycol, d'évaluer la surface des particules d'argile [1]. La nature minéralogique des argiles conditionnant l'étendue de leurs surfaces adsorbantes, la connaissance de celles-ci peut inversement donner des indications sur la nature des minéraux. La principale difficulté est la

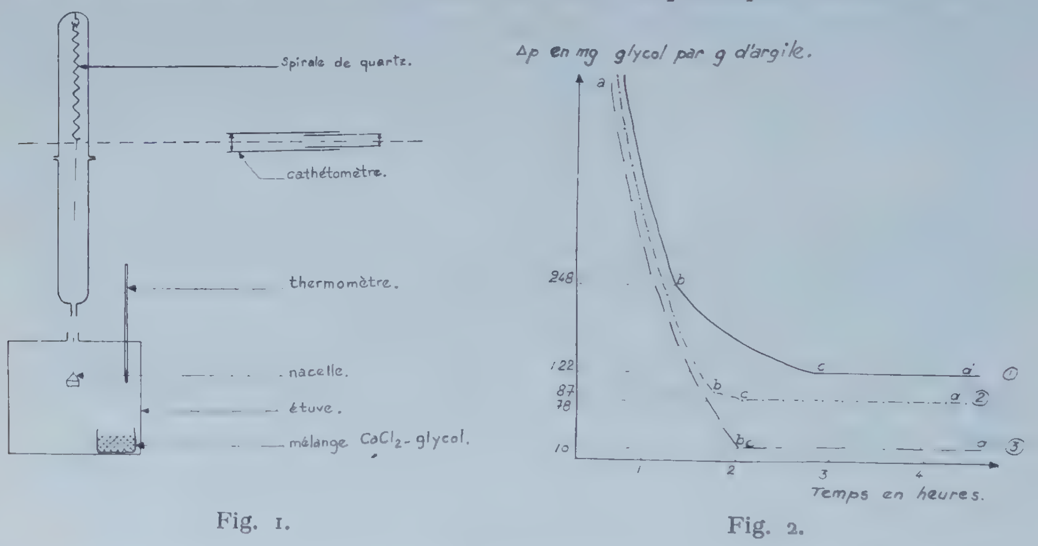


Fig. 1. Fig. 2.

formation, selon la nature des réseaux expansibles, de couches mono ou bimoléculaires de glycol. Des mesures d'adsorption à différentes températures permettent d'éliminer cette difficulté. Ainsi Jackson [2] effectue des mesures successives à 25 et à 110°. A cette dernière température, les feuillets de la montmorillonite se rapprochent, ne permettant la fixation que d'une seule couche monomoléculaire de glycérol. Dans un mélange d'argiles, il parvient à distinguer, dans le réseau expansible, la montmorillonite de la vermiculite. La méthode proposée permet d'aboutir au même résultat en considérant la cinétique de l'évaporation du glycol.

Technique expérimentale. — Un échantillon de 300 mg d'argile (fraction inférieure à 2 μ obtenue par les techniques habituelles) est placé dans

une nacelle en aluminium (poids environ : 300 mg; diamètre : 30 mm; hauteur : 10 mm). On laisse à l'étuve à 110° une nuit et l'on pèse au 1/10e de milligramme. On humecte avec environ 1 ml de glycol redistillé. Après un contact de quelques heures, on suit l'évaporation du glycol grâce au dispositif représenté sur la figure 1.

La spirale de quartz est étalonnée : son allongement est de 0,23 mm/mg. Il est donc possible de tracer la courbe de la variation de poids Δp en fonction du temps : $\Delta p = f(t)$, en suivant la variation de longueur Δl de la spirale avec un cathétomètre.

Résultats. — Nous obtenons trois types fondamentaux de courbes (*fig.* 2).

La courbe 1 de la montmorillonite de Camp-Bertaux présente trois parties :

— *ab* : évaporation de glycol libre;

— *bc* : évaporation plus lente du glycol. Or les ordonnées des points *b* et *c* (dans les unités choisies $Y_b = 248$ mg de glycol par gramme d'argile et $Y_c = 122$) correspondent respectivement aux valeurs trouvées par les différents chercheurs [1], [2], [3] pour les complexes montmorillonite-glycol à deux ou à une seule couche moléculaire interfeuillet. On peut donc considérer la portion de courbe *bc* comme représentative de l'évaporation à 110° d'une couche monomoléculaire interfeuillets de la montmorillonite;

— *cd* : ce palier indique que le complexe argile-glycol obtenu en *c* est en équilibre à 110° avec la tension de vapeur réalisée à l'intérieur de l'étuve par un mélange $CaCl_2$-glycol (100 g de chlorure de calcium anhydre et 20 ml de glycol). L'ordonnée de ce palier conduit à la même surface que celle obtenue par Jackson à 110° en étudiant les complexes argiles-glycérol.

La courbe 2 est celle d'une vermiculite du Transvaal (à 15 % d'impuretés environ). Les ordonnées des points *b* et *c* sont presque confondues ($Y_b = 87$ et $Y_c = 78$). Ces valeurs sont très voisines de celles obtenues par Chaussidon [3] sur le même matériel. La courbe théorique d'une vermiculite pure ne devrait pas présenter de portion *bc* (ordonnées de *b* et *c* confondues). En effet le seul complexe stable possible est à une couche monomoléculaire interfeuillets. Le palier *cd* devrait correspondre à 120 mg/g de glycol. La divergence des résultats est due à ce que la vermiculite se trouve très rarement à l'état pur et sa composition chimique est toujours assez mal définie. Dans le cas présent, la vermiculite serait associée à une argile à 7 Å ou à son dimère à 14 Å (type chlorite), ne présentant pas de surface interne [3].

La courbe 3 de la kaolinite ne présente pas de portion *bc*. L'ordonnée du palier *cd* ($Y_c = 10{,}2$) correspond à la rétention de glycol par les faces externes, puisque dans ce cas il n'y a plus de surface interne accessible au glycol.

Conclusions. — La forme de la courbe d'évaporation $\Delta p = f(t)$ permet

d'évaluer dans un mélange d'argiles le pourcentage et la nature du réseau expansible par les deux formules :

$$\% \text{ montmorillonite} = \frac{Y_b - Y_c}{110} \times 100,$$

$$\% \text{ (montmorillonite + vermiculite)} = \frac{Y_c - 13}{110} \times 100,$$

en adoptant les notations suivantes :

Y_b et Y_c : ordonnées des points b et c en milligrammes de glycol par gramme d'argile;

— valeur moyenne, exprimée dans les mêmes unités, d'une couche monomoléculaire de glycol interfeuillets retenue par la montmorillonite ou la vermiculite : 110 mg/g;

— valeur moyenne de glycol retenu par la surface externe des différentes argiles : 13 mg/g. Cette valeur peut varier suivant la taille des particules.

L'étude des illites ouvertes ou en voie d'ouverture et la contribution de l'analyse chimique totale à l'étude des argiles à réseau non expansible feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) R. S. Dyal et S. B. Hendricks, *Soil Science*, 69, 1950, p. 421-432.

(2) O. P. Mehra et M. L. Jackson, *Soil Sc. Soc. Amer. Proc.*, 5, 1959, p. 351-354.

(3) J. Chaussidon, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1961.

(*I. N. R. A., Station agronomique de Châteauroux, Indre.*)

SISMOLOGIE. — *Étude analogique de la déformation d'un signal sismique.* Note (*) de MM. **Pierre Bois**, **Jean Chauveau** et **Charles Hémon**, présentée par M. Jean Coulomb.

On montre, sur un exemple simple, comment un modèle analogique convenable permet d'obtenir les réflexions et les transmissions d'une couche où la vitesse n'est pas uniforme.

Plusieurs auteurs ont étudié la propagation d'un signal sismique dans les couches superficielles du sol [1] et dans les niveaux de transition [2].

Nous montrons comment un modèle analogique convenable permet d'obtenir directement les signaux réfléchis et transmis (*pl.* I); l'approximation du calcul ainsi effectué est mise indirectement en évidence (*pl.* II).

Les résultats présentés sont relatifs au schéma suivant :

Deux milieux semi-infinis, caractérisés chacun par une vitesse de propagation d'ondes longitudinales et une densité, sont séparés par une couche de densité et de vitesse intermédiaires, fonctions de la profondeur seule. Un signal de forme connue se propage par fronts d'ondes parallèles aux surfaces limites de la couche. Les résultats recherchés sont les enregistrements des signaux réfléchis et transmis par la couche dans les milieux sus et sous-jacents.

Les conclusions de l'étude peuvent se résumer ainsi :

Les signaux réfléchis par une couche où la vitesse varie linéairement en fonction de la profondeur peuvent être considérablement déformés alors que les signaux transmis ne présentent qu'une faible contraction et une légère oscillation terminale.

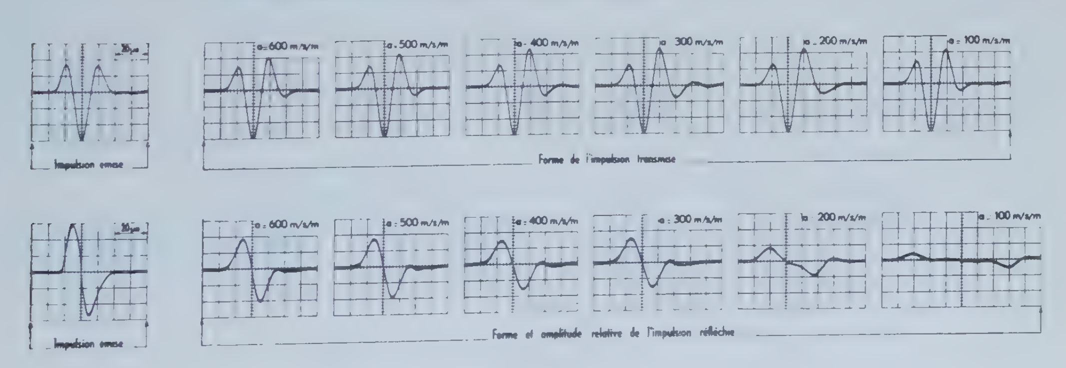


Fig. 1.

Ces résultats sont généralisés et précisés par le filtrage équivalant à la propagation : la couche se comporte comme un filtre passe-bas en réflexion et comme un filtre passe-haut en transmission. Elle constitue un adaptateur d'impédance entre les deux milieux si le gradient de vitesse est suffi-

samment faible : le signal réfléchi est évanescent et le signal se transmet sans déformation. Elle n'apporte qu'une modification négligeable aux signaux qui seraient réfléchis et transmis par l'interface des deux milieux semi-infinis directement mis en contact, si le gradient de vitesse est très élevé.

Les hypothèses physiques admises (loi de Hooke, incidence normale) conduisent pour la propagation dans la couche à l'équation

$$\frac{\partial}{\partial z}\left[(\lambda+2\mu)\frac{\partial u}{\partial z}\right]=\rho\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \tag{1}$$

u désigne le déplacement à l'instant t et à la profondeur z, λ et μ sont les paramètres de Lamé, ρ est la densité; ce sont des fonctions de z.

Le modèle analogique est une tige de métal dont la section droite, d'abscisse z', est un cercle d'aire S (3).

FILTRAGE EQUIVALENT A LA PROPAGATION

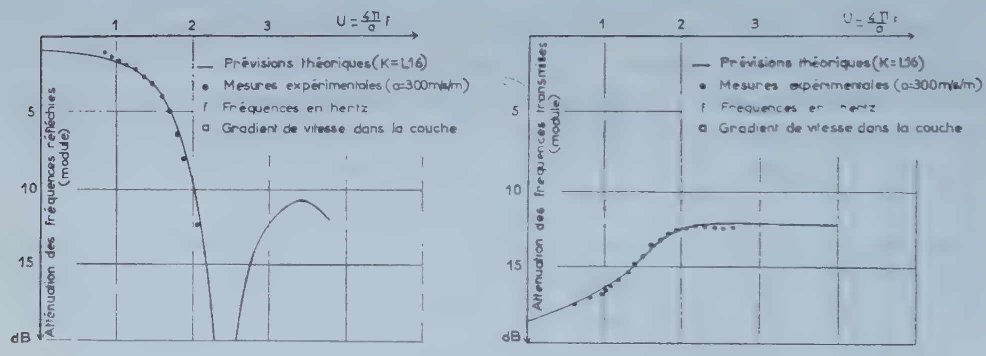


Fig. 2.

La propagation d'ondes planes y est régie par l'équation

$$\frac{\partial}{\partial z'}\left[\text{ES}\frac{\partial u}{\partial z'}\right]=\rho_0\,\text{S}\frac{\partial^2 u}{\partial t'^2}, \tag{2}$$

u désigne le déplacement à l'instant t' et aux points d'abscisse z' (évaluée suivant l'axe des tiges).

E et ρ_0 sont le module d'Young et la densité, constantes.

L'introduction de nouveaux paramètres ξ et ξ', qui se substituent à z et z' et repèrent les profondeurs en temps de parcours, permet de faire apparaître l'analogie entre (1) et (2) :

$$\frac{1}{\rho\text{V}}\frac{\partial}{\partial\xi}\left[\rho\text{V}\frac{\partial u}{\partial\xi}\right]=\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \tag{1}$$

$$\frac{1}{\text{S}}\frac{\partial}{\partial\xi'}\left[\text{S}\frac{\partial u}{\partial\xi'}\right]=\frac{\partial^2 u}{\partial t'^2}; \tag{2}$$

avec

$$\xi=\int_0^z\frac{dz}{\text{V}}\qquad\left(\text{V}=\sqrt{\frac{\lambda+2\mu}{\rho}}\right)$$

et

$$\xi' = \frac{z'}{V_0} \qquad \left(V_0 = \sqrt{\frac{E}{\rho_0}}\right).$$

Cette analogie se concrétise par la correspondance entre l'impédance acoustique ρV du terrain et l'aire S du modèle aux profondeurs ξ et ξ' homologues dans la similitude de rapport $\xi/\xi' = t/t'$, qui conserve la résolution des signaux mis en jeu sur le terrain et sur le modèle.

Nous avons limité ce rapport à 1/1 000 pour concilier les difficultés d'usinage des modèles et la nécessité de propager un groupe de fréquences non dispersif, condition de validité de l'équation (2).

Les cas étudiés supposent ρ constant et V fonction linéaire de z. Les vitesses au toit et à la base de la couche sont respectivement V_0 et V_1.

Les paramètres d'étude adoptés sont : $a = dV/dz$ et $k = L(V_1/V_0)$ (les résultats présentés supposent $V_1/V_0 = S_1/S_0 = 16$).

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) H. Menzel et O. Rosenbach, *Geophysical Prospecting*, 6, 1958, p. 408-432.

(2) R. Sato, *Zisin*, 10, 1957, p. 141-153; R. Bortfeld, *Geophysical Prospecting*, 8, 1960, p. 178-217; P. Bois, J. Chauveau et Ch. Hémon, *Geophysical Prospecting* (exposé le 1er juin 1961 au 20e Congrès E. A. E. G.) (sous presse).

(3) P. Bois, J. Chauveau, G. Grau et M. Lavergne, *Geophysical Prospecting*, 8, 1960, p. 260-314.

(*Institut français du Pétrole, Rueil-Malmaison.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Recherche des hydrocarbures polybenzéniques du type benzo-3.4 pyrène dans la faune des milieux marins (Manche, Atlantique et Méditerranée.* Note (*) de M. **Lucien Mallet**, transmise par M. Léon Binet.

L'auteur rapporte ses résultats sur la recherche des hydrocarbures contenus dans la faune et la flore de quelques échantillons marins (Manche, Atlantique, Méditerranée). Les méthodes d'analyse chimique, chromatographique et spectrographique ont été utilisées. Elles ont permis de déceler le benzo-3.4 pyrène ainsi que d'autres hydrocarbures par leurs spectres dans certains échantillons.

Dans des Notes précédentes [1], nous avons attiré l'attention sur la présence fréquente d'un hydrocarbure polycyclique à noyau condensé du type benzo-3.4 pyrène dans les dépôts marins des sables vaseux des régions côtières de la Manche, de l'Atlantique et de la Méditerranée. Nous avons signalé qu'il pouvait y avoir contamination des milieux vivants par les hydrocarbures.

Les analyses chimiques, chromatographiques et spectrographiques portant sur des échantillons d'animaux marins surtout de consommation nous ont amené à faire les constatations suivantes :

Référence des échantillons.	Recherche et teneur approximatives en benzo-3.4 pyrène (µg pour 100 g de matière sèche).	Autres hydrocarbures décelés.
	Région de Roscoff et Finistère.	
Crevettes (Station biologique)......	Non décelé	Courbe en cloche interprétable par la présence d'hydrocarbures contenus dans les goudrons obtenus à basse température comme les goudrons de pétrole
Équilles ou Lançons (devant Roscoff).	0,15	Idem
Couteaux (*Solen marginatus*) (coquilles) (estuaire gauche de la Penzé)........................	1,25	Bandes à 3 850 Å attribuable *au chrysène*. Courbe en cloche attribuable aux hydrocarbures contenus dans les goudrons obtenus à basse température comme ceux du pétrole
Couteaux (*Solen marginatus*) (corps).	Traces indosables	Néant
Huîtres (*Ostrea edulis*) (corps) (estuaire gauche de la Penzé).......	1,5	Néant
Coques (*Cordium edulis*) (coquilles) (Saint-Efflam)..................	2,5	Courbe en cloche attribuable aux hydrocarbures contenus dans les goudrons obtenus à basse température comme ceux du pétrole

Référence des échantillons.	Recherche et teneur approximatives en benzo-3.4 pyrène (μg pour 100 g de matière sèche).	Autres hydrocarbures decelés.
Coques (*Cordium edulis*) (corps) (Saint-Efflam)	Non décelé après hydrolyse	Néant
Moules (*Mytilus edulis*) (corps) Saint-Efflam)	Non décelé après hydrolyse	Courbe en cloche pouvant être attribuée à la présence d'hydrocarbures contenus dans les pétroles
Moules (*Mytilus edulis*) (coquilles) (Saint-Efflam)	o,3	Néant
Oursins (coquilles et corps) (Saint-Efflam)	Non décelé	Courbes en cloches interprétables par la présence d'hydrocarbures contenus dans les goudrons obtenus à basse température comme les goudrons de pétrole
Oursins (coquilles) (Morgat)	Traces indosables	Néant
Oursins (organes) (Morgat)	Non décelé après hydrolyse	Bandes assez étroites pouvant être attribuées à la présence d'hydrocarbures polycondensés
Pétoncles (*Clamys*) (organes) (Brest, banc de Saint-Marc)	9	Courbe en cloche pouvant être attribuée à des hydrocarbures contenus dans les pétroles
Algues brunes (Brest, banc de Saint-Marc)	Non décelé	Idem
	Parc de Marennes.	
Huîtres (coquilles)	3,5	Hydrocarbures anthracéniques
Huîtres (corps)	o,4	–
	Bassin d'Arcachon.	
Crabes	Non décelé	Courbe en cloche interprétable par la présence d'hydrocarbures contenus dans les goudrons obtenus à basse température comme les goudrons de pétrole
Huîtres plates (*Ostrea edulis*) (corps).	Traces indosables	Présence de goudrons basse et moyenne température
Huîtres portugaises (*Gryphœa angulata*) (corps)	Non décelé avant et après hydrolyse	Courbes interprétables par la présence d'hydrocarbures contenus dans des goudrons obtenus à des températures légèment supérieures à 400°C
Moules (*Mytilus edulis*) (corps)	o,5	Spectre en forme de cloche interprétable par la présence d'hydrocarbures contenus dans les goudrons de basse température comme ceux du pétrole
Moules (*Mytilus edulis*) (coquilles).	Traces	Idem
Paloudres (*Tapes decussatus*) (corps).	Non décelé	Idem

Référence des échantillons.	Recherche et teneur approximatives en benzo-3.4 pyrène (µg pour 100 g de matière sèche).	Autres hydrocarbures décelés.
	Rade de Villefranche.	
Herbier à Posidonies	4, après hydrolyse	Hydrocarbures polycondensés
Oursins (coquilles)	Non décelé	Courbe en cloche pouvant être attribuée à la présence d'hydrocarbures contenus dans le pétrole
Oursins (appareil génital)..........	Non décelé	Idem

La présence du benzo-3.4 pyrène dans les échantillons biologiques ne semble pas toujours coïncider avec celles des sables vaseux. C'est ainsi que dans la région de Roscoff, l'estuaire gauche de la Penzé et à Saint-Efflam, les poissons et mollusques analysés contiennent des quantités notables d'hydrocarbure, tandis que les alluvions en sont en apparence dépourvues. Ceci permet de supposer que certains animaux marins ont un pouvoir de concentration et de fixation des hydrocarbures qui sont contenus à l'état de traces dans les eaux. En rade de Brest, le parallélisme est par contre évident.

D'une façon générale, même en l'absence de benzo-3.4 pyrène, les analyses chimiques de la faune décèlent presque toujours la présence d'hydrocarbures comparables à ceux obtenus à basse température et analogues aux goudrons de pétrole.

En conclusion, les recherches que nous avons entreprises au point de vue de la présence *d'hydrocarbures incomplètement brûlés* dans les sables vaseux et la faune alluviale de *quelques points* des côtes de la Manche et de la Méditerranée démontrent la fréquence de la pollution soit par des produits comparables à ceux des goudrons, soit par le benzo-3.4 pyrène.

Il ressort également de ces premières analyses sporadiques que les causes principales des contaminations sont :

1° la présence des goudrons de houille de diverses origines, provenant des déchets d'industries, mais aussi le plus souvent de l'utilisation de ces substances pour l'imprégnation des collecteurs dans les parcs, des matériaux constituant les supports pour l'élevage des mollusques tels que cordes, pieux, caissons etc.

2° Les décharges de mazout et carburants dérivés du pétrole.

Il y a lieu de développer ces investigations car les zones que nous avons étudiées ne sont pas les plus suspectes.

Les régions côtières du Nord, de la Somme, de la Seine, de la Loire, des Charentes, celle des étangs de Tau et des Bouches du Rhône ainsi que la région de Toulon doivent être également prospectées.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(¹) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 565 et 640.

(*Laboratoire de l'Institut de Médecine légale* et *Laboratoire municipal de la Préfecture de Police.*)

MÉTÉOROLOGIE. — *Nouveaux résultats d'ensemencements de brouillards surfondus à l'aide de pulvérisations de propane liquide.* Note (*) de MM. **Pierre-Donatien Cot** et **Roger Serpolay**, transmise par M. Charles Maurain.

Un nouveau dispositif récemment expérimenté sur l'aéroport de Paris-Orly a permis de précipiter localement des couches de brouillard surfondu et d'y produire d'importantes trouées. Ces effets ont contribué à améliorer notablement la visibilité sous le vent du dispositif.

A. Des pulvérisations de propane liquide ont déjà été employées pour précipiter les brouillards surfondus ([1]) et chercher à y améliorer la visibilité ([2]), ([3]). Ces opérations étaient réalisées en ouvrant manuellement la vanne de bouteilles commerciales de propane préalablement renversées sur des supports surélevés.

En raison : 1° de l'intérêt immédiat présenté par ce genre d'opération; 2° des nombreuses commodités d'organisation, d'installation et de contrôle offertes par l'infrastructure et les conditions d'exploitation d'un aéoroport de classe internationale, l'aéroport d'Orly a été choisi pour expérimenter à grande échelle un nouveau dispositif basé sur ce procédé.

B. Le dispositif comprend 38 injecteurs de propane liquide à implantation fixe et disposés à 2 m au-dessus du sol suivant une ligne enveloppant l'ensemble des installations de l'aéroport, sauf sur un secteur compris entre les directions Sud-Ouest et Nord-Ouest, la fréquence des brouillards en provenance des directions de ce secteur ayant apparu négligeable pour la région d'Orly. La distance entre deux injecteurs successifs se trouve comprise en moyenne entre 150 et 250 m.

Les perfectionnements apportés au mode opératoire précédemment mis en œuvre portent essentiellement sur :

— l'utilisation d'un type d'injecteur à fente réglable, spécialement étudié pour cet emploi;

— l'implantation de réservoirs d'alimentation assurant aux injecteurs une durée de fonctionnement supérieure à 24 h consécutives;

— la télécommande de l'ouverture, de la fermeture ainsi que du réglage de la fente des injecteurs. De plus, la télécommande est fractionnée de telle sorte que le dispositif peut fonctionner partiellement ou en totalité, selon les conditions naturelles d'entraînement au sein de la couche de brouillard.

Les mesures effectuées au cours des expériences ont pour objet de délimiter la zone de diffusion et de précipitation des cristaux et d'évaluer les modifications de la densité optique et de la visibilité en de nombreux sites choisis aussi bien à l'intérieur qu'en dehors de la zone de diffusion.

C. Les récents résultats obtenus viennent confirmer, compléter ou préciser ceux déjà énoncés ailleurs ([3]), ([4]).

— Sous le vent du dispositif (vitesse ≥ 1 m/s), il est possible de transformer et précipiter un brouillard surfondu sous la forme de cristaux de glace, les modifications qui en résultent allant dans le sens d'une nette et appréciable amélioration de la visibilité. Les plus importantes améliorations de la visibilité, qui atteignent de 2 à 5 fois la valeur de la visibilité initiale, sont enregistrées *sous le vent de la zone de précipitation des cristaux de glace.*

— Dans la zone de précipitation des cristaux de glace et sous le vent de celle-ci, de véritables trouées, à travers lesquelles les pilotes d'aéronefs volant au-dessus de la couche de brouillard peuvent voir le sol, sont *produites et stabilisées dans l'espace et le temps.*

Ce phénomène observable, dans des couches de brouillard dont l'épaisseur peut atteindre 300 m, résulte du déficit local en eau occasionné par la précipitation du brouillard sur le sol. Il montre qu'à l'aide d'ensemencements réalisés à partir du sol, sur le terrain même ou à proximité du terrain à dégager, le résultat produit est qualitativement le même que celui observé à la suite d'ensemencements effectués par aéronef au-dessus d'une couche de brouillard et de stratus à l'aide de la neige carbonique ([5]), ([6]), ([7]). Mais il paraît posséder l'avantage sur ce dernier de pouvoir être stabilisé grâce à la continuité des injections de germes de glace réalisées le long du dispositif fixe.

— La croissance des cristaux de glace s'effectuant à la faveur de la diffusion au sein du brouillard, il semble qu'il soit possible d'influer sur la localisation des phénomènes optimaux recherchés en faisant varier le débit des injecteurs. C'est ainsi qu'en janvier 1961, des observations au moins comparables à celles de 1959 et localisées sensiblement plus près du dispositif d'ensemencement ont été faites avec des débits linéaires de propane 2 à 5 fois moindres pour une densité linéaire d'injecteurs en fonctionnement à peu près équivalente. En 1959, le débit linéaire utilisé était compris entre 160 et 550 $\mathrm{l.h^{-1}.km^{-1}}$; en 1961, il a été ramené autour de 90 $\mathrm{l.h^{-1}.km^{-1}}$. Examiné sous le rapport de la modification de la densité optique du brouillard, ce résultat n'est pas surprenant si nous considérons à la fois :

1° que la densité optique est, en première approximation, proportionnelle au nombre de particules par unité de volume;

2° que le nombre de cristaux de glace injectés artificiellement dans le brouillard est conservatif jusqu'au stade de la précipitation;

3° que le débit de germes de glace fourni par l'injecteur croît avec le débit de propane.

Il est cependant possible, comme cela a déjà été signalé ([8]), que la turbulence au sein de la couche de brouillard vienne affecter ce résultat d'une manière non prévisible ([9]).

D. A titre indicatif, d'une couche de brouillard de 150 m d'épaisseur, le 1er janvier 1961 (températures au sol : min. — 1,2°C; max. 0°C) et de 300 m d'épaisseur, le 18 janvier 1961 (températures au sol : min. — 3,4°C; max. — 1,5°C) respectivement 0,3 et 1,0 cm de hauteur moyenne de neige ont été précipités en 3 h 30 mn et 5 h 15 mn de fonctionnement du dispositif. Le 18 janvier 1961, la précipitation s'est présentée, en plusieurs endroits, sous la forme de flocons de neige d'environ 1 cm de dimension, eux-mêmes constitués par un assemblage d'aiguilles de glace de 1 à 2 mm de longueur; elle a recouvert une superficie d'environ 17 km^2.

Le calcul qui met en balance l'équivalent en eau de la couche de neige, d'une part, et la quantité d'eau précipitable qui a passé pendant cet essai au-dessus de l'aire de précipitation sous la forme d'air nuageux, d'autre part, rend compte d'une teneur en eau surfondue dans le brouillard initial parfaitement compatible avec la réalité, soit, par excès : 0,2 g/m^3.

Conclusion. — Un dispositif terrestre fixe constitué d'un ensemble d'injecteurs de propane liquide convenablement disposés par rapport à des pistes d'aérodrome paraît dès maintenant exploitable pour améliorer les conditions de visibilité à travers des couches de brouillard surfondu.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1811.

(2) *Bull. Obs. Puy de Dôme*, 1956, p. 4-6.

(3) *Bull. Obs. Puy de Dôme*, 1959, p. 43-63.

(4) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3277.

(5) *Final Report Project Cirrus*, n° RL-785, General Electric Research Laboratory, mars 1953, p. 107 et suiv.

(6) *Meteorological Monographs* (publication A. M. S.), 2, n° 11, juillet 1957, p. 86-111.

(7) *Air Force Survey in Geophysics*, n° 118, publication G. R. D., décembre 1959, p. 1-44.

(8) *Bull. Obs. Puy-de-Dôme*, 1957, p. 115-120.

(9) On peut tenter de caractériser cette turbulence par l'étude des profils verticaux des vitesses de vent et des températures dans la couche nuageuse.

PALÉOBOTANIQUE. — *L'évolution paléobotanique de la Limagne d'Auvergne au cours du Postglaciaire.* Note (*) de M. **Louis Gachon**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Au centre de l'ancien lac de Sarliève asséché définitivement depuis le début du XVII[e] siècle, se trouvent des sédiments pollinifères qui permettent de tracer l'évolution paléobotanique de la Limagne depuis la fin du Tardiglaciaire jusqu'à la période historique.

La dépression de Sarliève, à 5 km au Sud-Est de Clermont-Ferrand, est la seule localité de Limagne où une nappe d'eau libre relativement étendue a existé pendant la majeure partie du Quaternaire récent; elle représente un point privilégié pour la conservation des pollens.

La sédimentation n'est pas partout de même nature puisque des deltas de sables existent au débouché de vallons devenus inactifs. Les échantillons soumis à l'analyse pollinique proviennent du Centre-Sud de la dépression où l'on rencontre exclusivement des sédiments fins, représentés de la base au sommet par :

1,20 m de limon argileux verdâtre provenant du remaniement des marno-calcaires stampiens;

3,10 m de vase, non structurée, fétide, surtout dans sa moitié inférieure;

1,40 m de colluvions terreuses fortement calcaires, faiblement structurées;

0,60 m de sol argilocalcaire dit « terre noire de Limagne ».

Les échantillons ont été prélevés à la tarière pédologique dans les sédiments argileux, soit jusqu'à 1,80 m; ensuite à la sonde de Hiller jusqu'à 5,15 m, base des sédiments vaseux. Les limons inférieurs renferment beaucoup de pollens tertiaires qui proviennent des marnes stampiennes constituant le substratum et qui rendent impossible l'étude de la flore tardiglaciaire.

L'examen du diagramme pollinique permet de distinguer les phases paléosilvatiques suivantes :

1° A la base, la phase du Pin dans son stade terminal décroissant où l'on observe déjà la présence appréciable du Chêne (25 %), de l'Orme (6 %), du Noisetier (32 %) et des pollens herbacés (51 %) représentés surtout par des Chénopodiacées, le taux du Bouleau est inférieur à 5 % (1). Le paysage était alors celui d'une steppe entrecoupée de bosquets épars.

2° La phase du Noisetier-Chênaie mixte marquée par la chute du Pin et des herbacées; le Noisetier atteint un maximum de 162 % à 4,35 m.

3° La Chênaie mixte dont les constituants présentent leur maximum respectif dans un intervalle restreint de la sédimentation, successivement l'Orme (28 %), le Tilleul (13 %), le Frêne (7 %) et le Chêne (75 %); le taux du Coudrier s'abaisse très lentement de 60 à 45 %. Au cours de

cette période, apparaissent le Hêtre et l'Aune lors du maximum de l'Orme, plus timidement le Sapin, enfin les Céréales.

4° La Fagabietaie, Hêtre et Sapin, dont l'extension est lente au détriment de la Chênaie mixte et qui devient prépondérante avec la sédimentation terreuse.

5° La phase terminale, consécutive aux défrichements massifs, caractérisée par la brusque poussée des pollens d'espèces rudérales et prairiales et par la reprise relative des arbres héliophiles — Pin, Chêne et Noisetier — au détriment du Hêtre et du Sapin.

Ainsi, dans ses grands traits, on retrouve en Limagne au cours du Postglaciaire, l'évolution paléobotanique établie par G. Lemée dans les massifs auvergnats ([2]). Il faut souligner, cependant, deux caractères particuliers :

— Parmi les pollens herbacés de la fin du Tardiglaciaire, la prédominance des Chénopodiacées est surprenante, liée peut-être à la nature argileuse du territoire limagnais particulièrement sensible à la solifluxion. On peut rapprocher cette observation des constatations faites par Lang et Trautmann dans les monts Dore et les monts d'Aubrac ([3]).

— Au cours de la phase du Hêtre et du Sapin, le Chêne s'est maintenu à un taux pollinique élevé, compris entre 20 et 40 %, autorisant à penser que la Limagne se trouvait sensiblement à la limite altitudinale de la Chênaie et de la Fagabietaie. La stabilité relative de la pluie pollinique paraît liée au relief de buttes qui caractérise l'environnement de Sarliève et qui engendre des situations écologiques nettement diversifiées; ainsi, dans un périmètre réduit, la Chênaie et la Fagabietaie auraient trouvé des conditions microclimatiques répondant à leurs exigences respectives et auraient alors formé des peuplements distincts.

(*) Séance du 26 juin 1961.

([1]) Pourcentages rapportés à la somme des pollens forestiers, Noisetier et Saule exclus.

([2]) G. Lemée, *Publ. Fac. Lettres Univ. Clermont*, 7, 1953, p. 189.

([3]) G. Lang et W. Trautmann, *Flora*, 150, 1961, p. 11.

(I. N. R. A., Station d'Agronomie du Massif Central, Clermont-Ferrand.)

CYTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de quelques nouveaux 8-dérivés de la caféine sur la cellule végétale* [1]. Note [*] de M. **Gr. Constantinesco**, Mmes **Marie Retezeanu**, **Marguerite Constantinesco** et M. **V. Stoenesco**, présentée par M. René Souèges.

En substituant à l'atome d'hydrogène du C-(8) dans la molécule de la caféine, divers groupements chimiques, on peut faire varier l'activité stathmodiérétique de l'alcaloïde. Les modifications cytologiques produites dans les méristèmes radiculaires du Blé dépendent de la structure des groupements substitués.

On sait que les solutions aqueuses des alcaloïdes puriques inhibent le cloisonnement des cellules végétales après division nucléaire. Cette action est exprimée par l'apparition de nombreuses cellules binucléées (*stathmodiérèse*) [2], [3].

Dans une étude antérieure [4] concernant la corrélation entre la structure chimique et l'activité stathmodiérétique de ces alcaloïdes nous avons montré que la structure purique, le nombre et la position des grou-

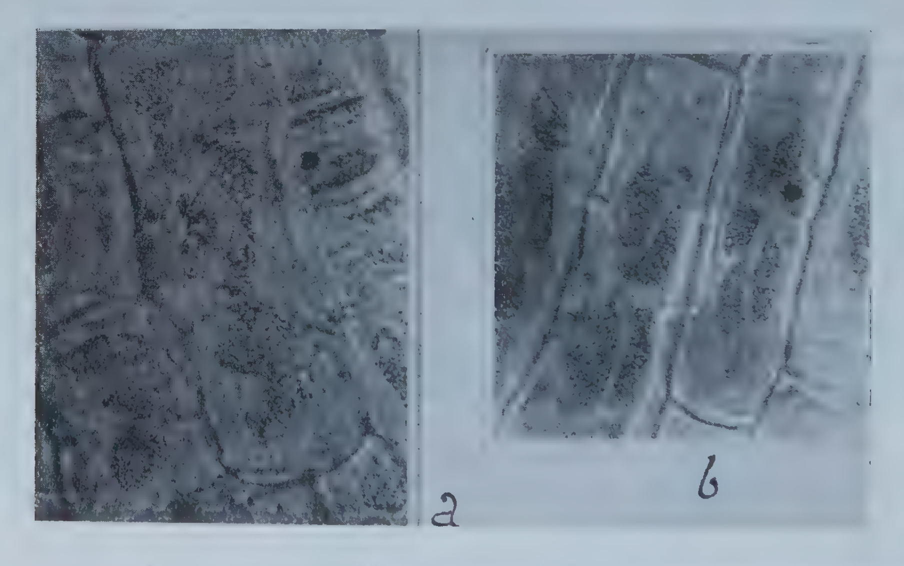


Fig. 1. — Groupe de cellules polynucléées de la racine de Blé provoquées par le dérivé XIII : (*a*) région méristématique ; (*b*) région sousméristématique (Carmin acétique) (G × 900).

pements —CH_3 semblent être indispensables pour cette activité. De même, nous avons émis l'hypothèse que, par la substitution de l'atome d'hydrogène du C-(8), on peut changer sensiblement l'activité stathmodiérétique des alcaloïdes puriques.

Dans le but de vérifier cette hypothèse nous avons étudié l'influence de quelques nouveaux 8-dérivés de la caféine [5] sur les racines des plantules de Blé. Les données de ces recherches font l'objet de la présente Note.

La technique utilisée, au cours de cette étude, a consisté dans l'examen microscopique des modifications produites par les solutions aqueuses de ces dérivés après 24 à 72 h de contact sur les méristèmes radiculaires de Blé.

Les concentrations des produits expérimentés par nous correspondent aux doses minimes actives et les préparations microscopiques ont été obtenues par la méthode au carmin acétique.

L'ensemble des résultats obtenus figure sur le tableau ci-joint.

	Formule chimique du dérivé.	Concentration (M).	Modifications.
(I)	R—H-(8) (caféine)	0,06	Nombre élevé de cellules binucléées; rares cellules tétranucléées et noyaux polyploïdes par syndiploïdie; rares cinèses normales
(II)	$R-O-(CH_2)_2-O-CH_3$	0,05	Nombreuses cellules binucléées; rares cellules tétranucléées, rares noyaux polyploïdes et rares cinèses normales
(III)	$R-O-(CH_2)_2-O-C_2H_5$	0,08	
(IV)	$R-N(H)-CH_2-CH_2-OH$	0,5 -0,05	*Pas d'activité stathmodiérétique;* aux concentrations fortes peu de cinèses (toxiques), aux concentrations faibles uniquement des cinèses normales
(V)	$R-N(H)-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	0,5 -0,05	
(VI)	$R-N(H)-CH_2-CH(OH)-CH_3$	0,5 -0,05	
(VII)	$R-N(CH_3)-CH_2-CH_2-OH$	0,05	Les mêmes modifications que celles produites par les dérivés (II) et (III)
(VIII)	$R-N(C_2H_5)-CH_2-CH_2-OH$	0,08	
(IX)	$R-N(H)-CH_2-CH_2-O-CH_3$	0,08	
(X)	$R-N(H)-CH_2-CH_2-O-CH(CH_3)(CH)$	0,001	Action dominante : cellules bi-, tri- et tétranucléées, rares noyaux polyploïdes et rares cinèses normales
(XI)	$R-N(H)-CH_2-CH_2-Cl$	0,01-0,05	*Pas d'activité stathmodiérétique;* le reste comme pour (IV) et (V)
(XII)	$R-N(H)-CH(CH_3)(CH_2\ C_6H_5)$	0,01-0,05	

	Formule chimique du dérivé.	Concentration (M).	Modifications.
(XIII)	$R-N(CH_3)-CH_2-CH_2-Cl$	0,0015	Dans les premières 48 h d'action : cellules binucléées, tétra- hexa- et même octonucléées (*fig.* 1 *a* et *b*); après 48 h de contact on n'observe dans la région méristématique que des cinèses normales
(XIV)	$R-N(H)-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$ HCl	0,5 -0,05	*Pas d'activité stathmodiérétique;* le reste comme pour (IV), (V), (XI) et (XII)
(XV)	$R-N(H)-(CH_2)_3-N(CH_3)_2$ HCl	0,5 -0,05	
(XVI)	$R-N(H)-(CH_2)_3-N(C_2H_5)_2$ HCl	0,5 -0,05	
(XVII)	$R-N\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle N-CH_3$	0,03	Les mêmes modifications que celles produites par la caféine

L'examen du tableau et de la figure 1 met en évidence les faits suivants :

— par la substitution de l'atome d'hydrogène du C-(8) de la caféine on peut, en fonction de la nature chimique du groupement introduit dans la molécule de l'alcaloïde, soit supprimer (dérivés IV, V, VI, XII, XIV, XV et XVI), soit diminuer (dérivés II, VII et XVII), soit amplifier (dérivés III, VIII, IX, X et XIII) l'activité stathmodiérétique de la caféine;

— l'activité de ces substances et la nature des modifications cytologiques produites sur les méristèmes radiculaires varient d'un dérivé à l'autre, toujours en fonction de la structure chimique du groupement substitué.

Dans une prochaine publication nous présenterons d'autres aspects de l'influence de la caféine sur la division cellulaire. Nous montrerons que les modifications survenues sont dues aussi à l'atome d'hydrogène du C-(8).

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) Ces dérivés ont été synthétisés et mis à notre disposition par M. le Docteur J. Klosa (Berlin).

(2) A. Gosselin, *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 544.

(3) G. Mangenot et S. Carpentier, *C. R. Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 232.

(4) D. Gr. Constantinesco et V. Radian, *Les travaux de la Conférence nat. de Pharmacie*, Bucarest, 1938, p. 545.

(5) I. Klosa et H. Starke, *Naturwiss.*, 46, 1959, p. 401.

(*Institut pour le Contrôle des Médicaments et de Recherches pharmaceutiques, Bucarest, Roumanie.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nouvelles observations sur la production expérimentale de fleurs prolifères chez* Anagallis arvensis. Note (*) de Mme **Jeanne Brulfert** et M. **Pierre Chouard**, transmise par M. Raoul Combes.

Une seule photopériode de 22 h de lumière incandescente intense suffit à déclencher une formation minimale de fleurs chez *Anagallis arvensis*. Les primordia floraux sont reconnaissables trois jours plus tard; ils évoluent, soit en fleurs normales, soit en fleurs prolifères, de structure plus ou moins complète, montrant le caractère quantitatif et réversible de l'induction florale.

Le phénomène de la réversibilité de l'état reproductif à l'état végétatif obtenue par modification des conditions photopériodiques, a déjà été observé chez *Anagallis arvensis* L. ssp. *phœnicea* Scop. ([1]); de même qu'ont été décrites les fleurs prolifères formées sous l'effet de ces traitements ([2]). Mais une étude plus complète des caractéristiques photopériodiques de cette plante permet maintenant de préciser les modalités de production de ce phénomène.

Le matériel expérimental, constitué par cette espèce annuelle de jours longs absolue, est obtenu par bouturage à partir d'un clone conservé en serre, en jours courts. Afin d'avoir des résultats homogènes, les boutures sont constituées par des extrémités de rameaux munies de deux paires de feuilles étalées. Ces boutures sont d'abord élevées en serre pendant huit jours courts, de 9 h d'éclairement, ce qui leur suffit pour un bon enracinement, puis exposées à l'unique période photo-inductive.

Au cours des recherches concernant les exigences photopériodiques du Mouron rouge, il a été montré que la durée minimale d'induction photopériodique à la mise à fleurs, peut être réduite à un seul jour long de 22 h, donné en lumière artificielle (par incandescence) d'une intensité d'au moins 5 000 lx à 20-25°C. Chez les plantes replacées ensuite en jours courts, cette photopériode unique déclenche une formation minimale de fleurs : deux primordia floraux situés aux aisselles de la plus jeune paire d'ébauches foliaires, parfois des deux plus jeunes paires, entourant l'apex immédiatement après l'anneau foliaire.

Contrairement aux bourgeons axillaires végétatifs qui s'élaborent plus tard et ne sont décelables qu'au moment où leurs feuilles axillantes sont devenues visibles à l'œil nu, les primordia floraux s'observent déjà, dans les préparations microscopiques, trois jours après la réception de la longue photopériode inductive; ils se présentent alors sous forme de mamelons méristématiques encore inorganisés (*fig.* 1 et 2).

A partir de ce stade, l'évolution de ces primordia floraux peut s'orienter de façon différente : ou bien les organes s'élaborent normalement en « bourrelets » successifs, prenant naissance à partir du mamelon méristé-

matique, et une fleur normale s'épanouit en trois semaines; — ou bien, après la même formation d'organes, la fleur ébauchée ne pousse pas, elle avorte et sèche; — ou bien enfin, dans une proportion de 15 à 40 % des cas, la morphogenèse engagée à partir du primordium floral, ne s'achève pas en fleurs complètes, mais l'organe continue à croître en reformant une tige, et des fleurs prolifères se développent au bout de six à huit semaines.

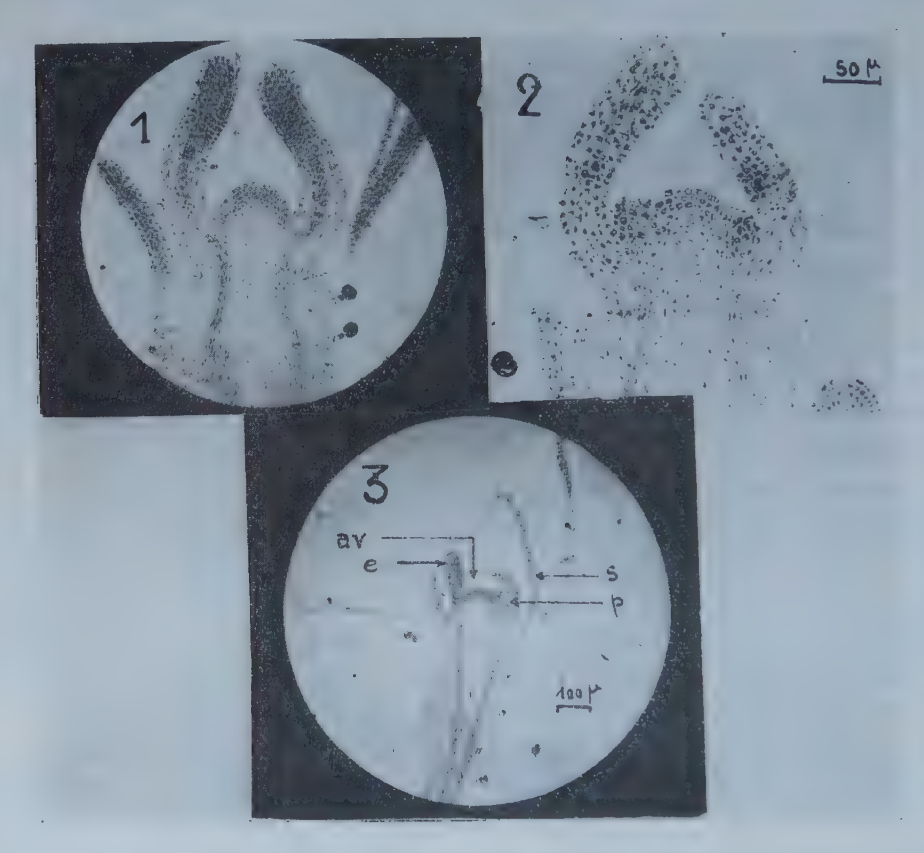


Fig. 1. — Apex végétatif d'*Anagallis arvensis* (Mouron rouge) n'ayant subi aucune induction florale : coupe longitudinale passant par les dernières ébauches foliaires. Les deux régions actives de l'anneau foliaire sont situées dans le plan axial perpendiculaire à la coupe.

Fig. 2. — Coupe de même orientation, mais sur une plante ayant reçu un jour long, puis trois jours courts. On voit l'esquisse des deux primordia floraux aux aisselles des deux premières ébauches de feuilles, révélant l'induction florale.

Fig. 3. — Coupe dans une fleur prolifère au cours de son organogenèse, obtenue par un jour long suivi de 35 jours courts. On reconnaît les sépales (s), pétales (p), étamines (e), et, à la place de l'ovaire, un apex végétatif (av) reconnaissable à sa forme surbaissée.

(Pour toutes ces coupes, épaisseur 5 µ, préparation Navachine-hématoxyline.)

En examinant les différents types de réversions obtenues, de l'état floral à l'état végétatif, on peut constater l'existence d'une gradation dans la portion florale de l'organogenèse, conduisant à de telles fleurs prolifères, de la forme la plus simple ne comportant qu'un verticille de sépales, à la forme la plus complète comportant sépales, pétales et étamines (*fig.* 3);

mais dans tous les cas, un axe feuillé remplace le ou les organes manquants, prouvant ainsi que la partie la plus axiale du méristème floral, loin d'être irréversiblement déterminée dans cette vocation florale peut s'organiser en système foliaire, même quand sa périphérie a déjà constitué des étamines.

Enfin ces observations permettent, en vue de nouvelles expériences, de supposer l'existence, dans la plante, d'un équilibre de potentialités florale ⇌ végétative, la floraison n'étant pas un phénomène tributaire d'une loi du tout ou rien, mais une manifestation quantitative du déplacement de cet équilibre, une extériorisation de l'interaction de tous les facteurs physiologiques d'origine interne et externe.

(*) Séance du 26 juin 1961.
(1) P. Chouard, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1245.
(2) P. Chouard, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2351.

(*Laboratoire du Phytotron, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

NUTRITION DES TISSUS VÉGÉTAUX. — *Sur la perte des besoins en vitamine* B_1 *par des tissus végétaux cultivés* in vitro. Note (*) de

M. **Louis Nickell**, présentée par M. Roger Gautheret.

Les tissus des tumeurs provoquées chez *Rumex acetosa* par le virus *Aureogenus magnivena* ne peuvent proliférer *in vitro* que dans un milieu contenant de la vitamine B_1. Au bout de quelques années de culture *in vitro*, il n'est plus nécessaire de leur fournir cette vitamine.

Depuis 1947, nous avons réalisé de nombreux travaux avec une souche de tissus tumoraux d'origine virale obtenus par inoculation du virus *Aureogenus magnivena* à des pieds de *Rumex acetosa*

Nous avons établi [1] en 1952, que cette souche ne peut être entretenue qu'à condition que le milieu nutritif contienne de la vitamine B_1. La suppression de cette vitamine provoque la mort des tissus dès le second passage. Cette nécessité a été maintes fois citée, et peut être mise en parallèle avec le cas des auxines qui sont indispensables à de nombreux tissus [2], [3]. Nous avons également montré que la vitamine B_1 peut être remplacée par certains antibiotiques comme la pénicilline G, la terramycine, la streptomycine, la thiolutine et la bacitracine [4], [5]. Cette possibilité de remplacement n'est pas due à une impureté contenue dans les préparations d'antibiotiques. En effet, les antibiotiques ont été préparés par des voies très diverses, si bien que la contamination chimique par une vitamine n'a pu être la même dans tous les cas. D'autre part, les épreuves les plus sensibles n'ont permis de déceler aucune trace de vitamine B_1 dans l'un ou l'autre des antibiotiques considérés. Remarquons toutefois que la possibilité de remplacement de la vitamine B_1 n'est pas complète car si l'on substitue à celle-ci un des antibiotiques énumérés plus haut on ne peut obtenir la prolifération des cultures que pendant quelques passages. Ceci suggère que le besoin en vitamine B_1 ne serait pas dû simplement à l'incapacité des tissus à synthétiser celle-ci. On peut penser, soit que le tissu élabore de la vitamine B_1 en quantité suboptimale (la synthèse étant alors exaltée par la présence de l'antibiotique), soit qu'il en élabore en quantité suffisante mais que celle-ci serait inactivée par une enzyme ou que son activité serait entravée par un inhibiteur; dans ce cas, l'antibiotique inhiberait lui-même l'enzyme ou inactiverait l'inhibiteur.

Or, au moment où nous concevions ces interprétations, c'est-à-dire vers 1958, certains travaux firent penser que l'action stimulante qu'exerce la pénicilline sur les Animaux pouvait être due à une protection ou à un remplacement de la vitamine B_1. Cette question n'a pas été complètement éclaircie car des facteurs incontrôlables étaient en jeu. Nous avons pensé que les tissus des tumeurs virales de *Rumex* représenteraient un excellent matériel pour entreprendre des travaux de ce type : le fait que ces tissus

peuvent être cultivés aseptiquement élimine toute cause d'erreur due à l'intervention de micro-organismes. Il est, d'autre part, établi qu'ils exigent de la vitamine B_1. Enfin, la pénicilline exalte leur prolifération en absence de vitamine B_1.

Nous avons réalisé des milieux contenant diverses doses de pénicilline et de vitamine B_1, combinées deux à deux ainsi que les témoins correspondants. Nous avons ensemencé sur ces milieux des fragments de colonies provenant d'une souche âgée de huit années, ayant été constamment maintenue dans un milieu contenant de la vitamine B_1. En observant les cultures, nous avons constaté que tous les explantats avaient manifesté la même activité, même ceux qui avaient été transférés sur un milieu sans vitamine.

Des épreuves complémentaires établirent que les tissus n'avaient aucunement besoin de vitamines. Depuis lors, les cultures ont été repiquées avec succès pendant trois ans en absence de vitamine B_1.

Nous ne croyons pas qu'au cours de la culture *in vitro*, les tissus aient acquis le pouvoir de synthétiser la vitamine B_1. Nous estimons plutôt qu'à la longue, ils ont perdu la faculté d'élaborer l'inhibiteur ou l'enzyme qui empêchent l'utilisation de cette vitamine.

Remarques au sujet de la Note précédente,
par M. **Roger Gautheret.**

Les résultats annoncés par M. Nickell doivent être rapprochés de ceux caractérisant le phénomène d'anergie à l'auxine que nous avons décrit pour la première fois en 1942 [6]. Dans ce cas, des tissus dont la culture n'était possible qu'en présence d'auxine ont pu, à la longue, proliférer indéfiniment sans apport extérieur d'une substance de ce type. Les hypothèses invoquées par M. Nickell pour expliquer la disparition du besoin en vitamine B_1 sont apparentées à celles qui furent avancées à propos du phénomène d'anergie à l'auxine [3].

Il semble donc que la diminution des besoins en facteurs de croissance puisse être un caractère général des tissus cultivés *in vitro*, caractère qui s'installe à la longue. Il s'agit là d'un processus héréditaire d'une grande originalité car les modifications de ce type, notamment celles qu'on connaît chez les Champignons s'expriment, non pas par une diminution, mais au contraire par une augmentation des besoins en facteurs de croissance, augmentation qui est liée à l'altération ou à la disparition des gènes qui président à la synthèse de ces facteurs. Remarquons enfin qu'il est intéressant de constater qu'au cours de leur culture *in vitro*, les cellules végétales ont tendance à augmenter leur autonomie en s'affranchissant des facteurs de croissance, qu'elles trouvaient dans la plante et qui continuaient cependant à leur être fourni.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) L. G. Nickell, *Bull. Torrey Bot. Club*, 79, 1952, p. 427-430.
(2) R. J. Gautheret, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 6, 1955, p. 433-484.
(3) R. J. Gautheret, *La culture des tissus végétaux*, Masson et Cie, Paris, 1959.
(4) L. G. Nickell, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 80, 1952, p. 615-617.
(5) L. G. Nickell, *Chemotherapy*, 3, 1953, p. 449-459.
(6) R. J. Gautheret, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 24, 1942, p. 13-41.

(Chas. Pfizer. Co., Inc. Medical research laboratories. Groton, Conn, U. S. A.)

ANTHROPOLOGIE. — *Les composantes raciales du peuplement en Savoie.* Note (*) de Mme GINETTE BILLY, présentée par M. Louis Fage.

Le complexe alpin, dont la localisation et le développement sont conditionnés par l'isolement, se rencontre surtout en Tarentaise. Les autres régions sont plus ouvertes à l'influence d'éléments allogènes, nordiques venus par le Genevois, dinariques ayant remonté le cours du Rhône, ou d'origine transalpine. Le Chablais et le Faucigny essentiellement orientés vers la Suisse constituent une unité de peuplement distincte.

Afin de définir les principaux courants du peuplement en Savoie, nous avons appliqué aux données masculines ([1]) de notre enquête des années 1956-1957 deux méthodes de diagnose raciale d'un principe très différent : l'analyse individuelle préconisée par O. Schlaginhaufen ([2]) à partir de combinaisons phénotypiques à six caractères et l'analyse typologique de A. Wanke ([3]) sur la base des types raciaux définis par J. Czekanowski ([4]). Nous déterminerons tout d'abord la composition raciale de notre ensemble savoyard, puis nous étudierons la répartition régionale des types raciaux de façon à dégager les principales tendances du peuplement sur des bases anthropologiques.

L'emploi de la méthode de Schlaginhaufen a permis de dénombrer les individus répondant à une notion de « race pure » suivant les types classiques de Deniker. Les fréquences ainsi déterminées pour chacun des noyaux raciaux sont reproduites dans le premier tableau. Dans le second, on trouvera les résultats donnés par l'analyse typologique de Wanke sur la base des composantes fondamentales de Czekanowski. En admettant avec cet auteur qu'il s'agit là de fréquences raciales génotypiques qui se transmettent comme des caractères monomères selon les lois classiques de l'hérédité, on peut retrouver la composition phénotypique de la population à partir d'une loi de transmission des types ([4]) comparable à celle de Bernstein en sérologie. La correspondance entre les types raciaux suivant la systématique polonaise et la terminologie classique permet de confronter les résultats ainsi obtenus avec ceux fournis par la méthode de Schlaginhaufen.

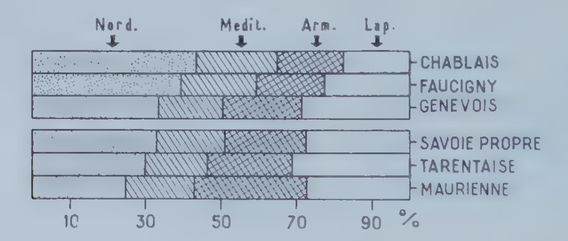
TABLEAU I.

Types raciaux.	Selon Schlaginhaufen.		Selon Czekanowski.
Alpin	4,2	37,5	28,35
Dinarique	3,15	28,1	18,35
Atlanto-Méditerranéen	1,75	15,6	19,65
Nordique	1,4	12,5	11,8
Méditerranéen	0,7	6,3	3,2
	11,2	100,0	

Dans les deux cas, l'ordre de fréquence des types raciaux est respecté : c'est l'alpin le mieux représenté, suivi du dinarique, du nordique, puis du méditerranéen, ce dernier n'ayant d'importance que par la variante « littorale » de Deniker. L'étude analytique de documents inédits recueillis au siècle dernier conduisant aux mêmes résultats, on peut affirmer que la population savoyarde actuelle est identique à ce qu'elle était autrefois quant au dosage respectif de ses éléments raciaux. Il faut donc admettre que les modifications séculaires affectant certains paramètres de référence, telle la stature et l'indice céphalique, touchent l'ensemble des individus sans aucune spécificité raciale.

Tableau II.

Régions.	Nordique.	Méditerranéen.	Arménoïde.	Laponoïde.
Savoie (province)...........	34,3	17,9	20,6	27,2
Chablais....................	43,7	21,6	17,0	17,7
Faucigny....................	39,55	20,1	17,95	22,4
Genevois....................	33,9	16,9	20,5	28,7
Haute-Savoie................	37,0	19,1	19,7	24,2
Savoie-Propre...............	33,1	17,9	21,8	27,2
Tarentaise..................	30,25	16,2	22,7	30,85
Maurienne...................	24,9	18,3	29,5	27,3
Savoie (département)........	31,25	17,2	23,3	28,25



L'étude régionale comparative a été envisagée sur la base de la méthode globale de Wanke-Czekanowski mieux adaptée à l'analyse d'ensembles de moindre importance numérique. Pour ce faire, nous avons considéré l'arrondissement comme unité de peuplement et déterminé la composition raciale pour chacun d'eux. L'examen de la figure ci-jointe illustrant les résultats du tableau II appelle les remarques suivantes :

1. Le Chablais et le Faucigny se dissocient de l'ensemble savoyard par des fréquences plus élevées d'éléments méditerranéens et surtout nordiques aux dépens des contingents arménoïde et laponoïde. Le peuplement de ces deux régions, dont les couloirs d'accès sont orientés vers le Nord, se ressent de la proximité des cantons suisses voisins, comme le montrent les chiffres ci-dessous empruntés à Czekanowski [4].

	Nordique.	Méditerranéen.	Arménoïde.	Laponoïde.
Genève...........	39,6 %	30,8 %	14,2 %	15,4 %
Suisse...........	47,5 »	21,5 »	14,5 »	16,5 »

On note une même concentration d'éléments méditerranéens dont le foyer se situe au Nord du Léman. Tout porte à croire que cette influence est venue par le couloir rhodanien, mais on ne peut trancher sur la base des données anciennes de la littérature concernant ces régions.

2. On note un gradient décroissant de Nordiques du Nord au Sud et d'Ouest en Est à mesure qu'on pénètre dans les massifs montagneux.

3. La composante arménoïde présente une répartition diamétralement opposée, à contre-courant de l'influence nordique. Ce fait est conforme à l'image raciale des populations transalpines (5) qui implique une infiltration méditerranéenne et dinarique par le col du Mont-Cenis.

	Nordique.	Méditerranéen.	Arménoïde.	Laponoïde.
Italie du Nord	23,5 %	24,3 %	26,6 %	25,6 %
Lombardie	22,9 »	24,0 »	28,4 »	24,7 »

4. Les tendances opposées ainsi mises en évidence font ressortir la position privilégiée de la Tarentaise à l'écart des zones de peuplement hétérogène constituées par les Préalpes de Savoie à l'Ouest et la vallée de la Maurienne au Sud-Est. C'est pourquoi la forte concentration des éléments laponoïdes dans cette région nous paraît être la plus représentative du peuplement savoyard.

Ce résultat est confirmé par l'étude de la population du XIXe siècle sur la base des documents Carret. La répartition cantonale des éléments raciaux que permet l'importance numérique de l'enquête montre, en effet, que le type alpin de Deniker se rencontre de préférence dans les cours supérieurs des vallées, avec un gradient croissant de concentration d'Ouest en Est. Deux hypothèses peuvent être invoquées pour expliquer la localisation du type alpin aux régions les moins accessibles : ou ce sont là des lieux de refuge et de résistance extrêmes des représentants de ce type, ou bien alors ce sont des centres de formation et d'expansion favorisés par l'isolement géographique et physiologique.

Nous reviendrons par ailleurs sur cet important problème de genèse raciale mais nous pouvons d'ores et déjà affirmer que la seconde éventualité doit surtout être retenue. Le type alpin, caractérisé par une tendance générale aux formes eurysomes, se forme sur place et peut présenter, de ce fait, une multiplicité de faciès locaux suivant la composition raciale du substrat dont il est issu. Dans ces conditions, il ne semble pas qu'on puisse élever cette notion de « types alpins » à la qualité de race alpine.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) G. Billy, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3110.

(2) O. Schlaginhaufen, *Arch. der J. Klaus-Stiftg*, 21, Zürich, 1946.

(3) A. Wanke, *Przelad Antropologiczny*, 20, 1954, p. 64-96.

(4) J. Czekanowski, *Przelad Antropologiczny*, 20, 1954, p. 218-309.

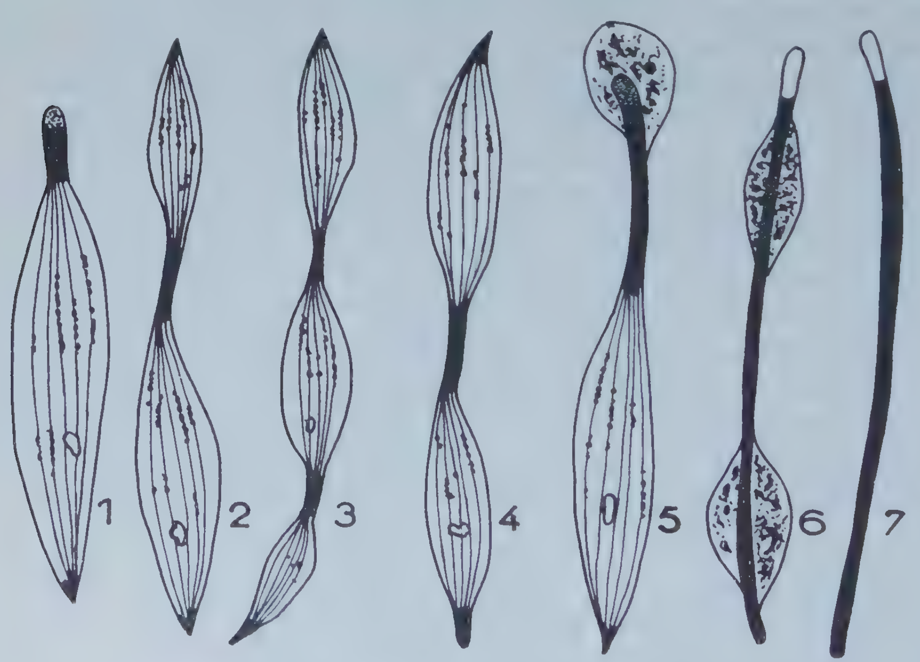
(5) P. A. Gloor, *Bull. Soc. suis. d'Anthr. et d'Ethn.*, 34, 1957-1958, p. 15.

CYTOLOGIE. — *Sur un processus nouveau d'élimination cytoplasmique au cours de la spermiogenèse dans la lignée atypique de* Calyptræa sinensis *Lin* (*Mollusque Prosobranche*). Note (*) de M. **Wilfried Streiff**, transmise par M. Albert Vandel.

L'étude méthodique de la spermatogenèse de *Calyptræa sinensis* Lin. m'avait permis de décrire un processus d'élimination cytoplasmique partielle au cours de la spermiogenèse dans la lignée atypique aboutissant à la formation de spermatozoïdes atypiques totalement dépourvus de chondriome et de résidu golgien ([1]).

La poursuite de ces investigations m'a montré cette fois l'existence, dans la lignée atypique de certains individus de *Calyptræa sinensis*, d'un processus d'élimination cytoplasmique total.

Dans le némasperme après la dissociation des racines flagellaires une constriction cytoplasmique terminale (*fig.* 1) ou subterminale (*fig.* 2) apparaît dans la région antérieure. A son niveau les racines flagellaires sont condensées en une baguette alors que dans la zone cytoplasmique elles restent dissociées. Il apparaît parfois une seconde constriction dans la région moyenne (*fig.* 3) ou postérieure (*fig.* 4). Dans une phase ultérieure les constrictions s'étendent, repoussant le cytoplasme sous forme de gouttes. Ces dernières, glissant le long des racines flagellaires devenues coalescentes, sont rapidement éliminées (*fig.* 5 et 6), entraînant avec elles les grains



Spermiogenèse atypique de *Calyptræa sinensis* Lin.
Suite de sept figures montrant l'élimination totale du cytoplasme.

chondriosomiens initialement situés au niveau des racines flagellaires. Le résidu de Golgi est de même rejeté par le glissement de la larme postérieure.

Le spermatozoïde atypique issu de ce processus se présente sous la forme d'une baguette de 40 μ environ de long sur 1 μ de large, due à la coalescence des racines flagellaires, surmontée d'un acrosome (*fig.* 7). Ce spermatozoïde atypique ne présente aucune trace de chondriome ni de résidu golgien. Sa motilité est cependant moins grande que celle du type normal ou de celui ayant subi une élimination cytoplasmique partielle. Cette lenteur dans les mouvements du spermatozoïde semble due, toutefois, au fait que les racines flagellaires étroitement serrées les unes contre les autres ne jouissent plus de la même liberté dans leurs contractions.

Ce phénomène d'élimination cytoplasmique total, s'effectuant par glissement de larmes cytoplasmiques le long des racines flagellaires, rappelle étrangement le processus homologue de la spermiogenèse typique.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) W. Streiff, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1912.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences de Toulouse.*)

MORPHOGENÈSE. — *L'augmentation de la pression du liquide intra-cœlomique altère la morphogenèse de l'appareil digestif chez la larve de la Grenouille agile* (Rana dalmatina *Bon.*). Note (*) de MM. **Jacques Albert** et **Roger Cambar**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans les élevages d'Amphibiens Anoures, il est parfois possible d'observer des larves atteintes d'œdèmes spontanés, provoqués par un dérèglement du transit de l'eau. L'examen de ces individus fait apparaître des altérations, à divers degrés, de la structure du tube digestif, en particulier la réduction de longueur de la spirale intestinale, qui peut même disparaître presque totalement. Nous avons essayé de provoquer expérimentalement le même phénomène, afin d'essayer d'analyser les différentes étapes du développement de l'appareil digestif et de déceler les facteurs qui en déterminent la succession.

Matériel et méthodes. — Le but recherché est d'empêcher toute élimination de liquide filtré par le pronéphros. Pour cela, on peut pratiquer, soit la section des deux uretères, soit la pronéphrectomie bilatérale. Cette dernière opération, moins traumatisante, est pratiquée systématiquement chez des embryons de Grenouille agile (*Rana dalmatina* Bon.) depuis le stade 25 jusqu'au stade 33 (longueur totale : 6,6 et 9,7 mm) de R. Cambar et Br. Marrot [1]. On provoque ainsi l'accroissement brusque, important et irréversible, de la pression du liquide cœlomique, causé par l'accumulation de ce dernier.

Résultats. — De 24 à 48 h après l'opération, la somatopleure se décolle brusquement de la splanchnopleure dans la partie médio-ventrale de la larve par gonflement localisé du cœlome. Cet œdème de rétention progresse vers la partie caudale de l'animal, s'accroît régulièrement et peut atteindre des proportions considérables, puisque la perméabilité à l'eau du tégument est irréciproque. Les larves œdématisées acquièrent enfin un aspect subsphérique. Immobiles, elles ne se nourrissent pas et leurs téguments deviennent transparents. Sans exception, toutes meurent, après une brusque déchirure de l'épiderme distendu, 14 jours environ après l'opération.

La conséquence majeure de l'augmentation de la pression du liquide intra-cœlomique est une nette diminution de longueur de la spirale intestinale, ou même l'absence de son développement si l'opération est très précoce (stades 25-26). Le moment de l'apparition et l'ampleur des altérations anatomiques de l'appareil digestif varient en fonction de la date de l'intervention expérimentale et de la durée de survie à l'état œdématié. Ainsi, le tractus digestif des embryons opérés au moment de l'éclosion spontanée (stades 25-26) reste rectiligne et d'aspect grêle. Après 7 jours, alors que l'intestin des larves témoins est spiralé, la longueur du tube

digestif des opérés ne dépasse pas le sixième de celle des témoins; 14 jours après, elle n'atteint que le huitième. En aucun cas, nous n'avons décelé l'indice d'une ébauche de sillon intra-endodermique antérieur ou postérieur, signe premier et caractéristique du début de l'enroulement intestinal. La flexion gastro-duodénale est seule apparente, annonçant la coudure de l'endoderme antérieur. Chez les larves opérées aux stades 27 et 28 (7,6 et 8,4 mm de longueur) et fixées 7 jours plus tard, l'intestin reste toujours rectiligne, mais le sillon intra-endodermique antérieur est apparu. Les deux sillons intra-endodermiques sont présents chez les animaux opérés au stade 29, et, en outre, les glandes pré-pyloriques sont différenciées. Enfin, si la pronéphrectomie bilatérale est pratiquée plus tardivement, chez des embryons de 9 à 9,7 mm (stades 30 à 33), la spiralisation de l'intestin se déroule régulièrement. Dans tous les cas, nous observons un retard dans le développement du tractus digestif des animaux opérés par comparaison avec celui des témoins. Plus la date de l'opération est tardive, plus la différenciation du tube digestif est avancée et plus, en conséquence, les répercussions de l'opération deviennent minimes. L'accroissement de la pression hydrostatique du liquide intra-cœlomique inhibe donc la morphogenèse de l'appareil digestif.

Il est intéressant de rechercher le retentissement de telles opérations sur les cellules intestinales elles-mêmes. Les différenciations régionales du tube digestif se sont-elles poursuivies normalement malgré la réduction accentuée de la longueur de ce dernier? L'étude histologique apporte une réponse claire. Les différenciations cellulaires intestinales sont de même nature, avec seulement un léger retard dans la date d'apparition, en général 24 à 48 h. Nous attribuons ce temps de latence au choc opératoire. Les diverses qualités de tissus qui constituent l'appareil digestif ne paraissent pas subir un égal retard dans leur développement et possèdent donc une sensibilité différente à des accroissements, même faibles, de la pression du liquide intra-cœlomique. En particulier, les structures endodermiques se révèlent beaucoup moins affectées par l'expérience que l'enveloppe splanchno-mésodermique, dont la croissance est brutalement inhibée. L'ensemble de ces résultats fera l'objet d'un prochain travail.

C'est la première fois [2], à notre connaissance, que sont décrites les répercussions d'une augmentation de la pression du liquide cœlomique sur la morphogenèse de l'appareil digestif. Cet artifice expérimental permet d'inhiber totalement et à volonté l'allongement du tube digestif, qui reste à l'état même où il se trouve 24 h après l'opération, sans que l'augmentation de la pression hydrostatique ne bouleverse l'architecture profonde de cet organe dont la taille seule est réduite. Les proportions de ses différentes parties sont semblables à celles d'animaux témoins beaucoup plus jeunes. Aussi, cette méthode nous a-t-elle permis l'analyse détaillée des modalités de la croissance du tractus digestif et de suivre toutes les étapes de la différenciation de ce dernier.

L'examen de nombreuses larves atteintes tardivement d'œdème spontané (stades 33 à 43) a confirmé et étendu les conclusions auxquelles nous avons abouti par la méthode expérimentale décrite.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) R. CAMBAR et BR. MARROT, *Bull. Biol.*, 88, fasc. 2, p. 168-177.

(2) J. ALBERT, *Thèse de Biologie animale* (3e cycle), Bordeaux, 1961, 171 pages.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

PHYSIOLOGIE. — *Influence du sexe sur les malformations embryonnaires d'origine nutritionnelle de la Drosophile (souche vestigial-tératologique).* Note (*) de Mme **Maria Valadares da Costa**, présentée par M. Robert Courrier.

Le calcul statistique fait ressortir une influence sexuelle dans la fréquence des malformations thoraciques, simples ou multiples, observées dans la souche *vestigial-tératologique* de *D. m.* qui, par ailleurs, présente un « sex-ratio » normal.

Dans la descendance de la Drosophile le nombre de mâles égale sensiblement celui des femelles, malgré la prédominance de celles-ci dans les premiers jours d'émergence des adultes. Pourtant, certaines mutations peuvent influencer la valeur de ce rapport et parfois donner lieu à des souches à descendance unisexuelle.

A propos de la proportion anormale des sexes, il est intéressant de rappeler les expériences de Malogolowkin et coll. ([1]), ([2]) : l'injection d'ovoplasme, ou d'un extrait de mouches (L'Héritier, 1958) ([3]) à descendance unisexuelle à des mouches normales, confère le caractère d'unisexualité de façon durable, même si elles sont d'espèce voisine.

Nous voudrions montrer inversement que le sexe peut avoir une influence sur l'incidence des malformations simples ou multiples observées dans notre souche *vestigial-tératologique* ([4]) qui présente une proportion des sexes sensiblement égale à l'unité. Cette influence avait déjà été signalée par Sobels ([5]) à propos de la mutation « *Assymetric* », mutation spontanée et complexe dans laquelle, tout comme chez *vestigial-tératologique*, il était impossible d'isoler les malformations de la tête, du thorax et de l'abdomen. Alors que Sobels avait étudié les anomalies des tergites abdominaux, nos recherches ont porté sur celles des trois segments du thorax.

Polygones de fréquence. — Sur 2 500 mouches de la souche *vestigial-tératologique* présentant des malformations non isolables par voie de sélection, nous avons trouvé 1511 anomalies du thorax (régions ventrale et dorsale du prothorax, du mésothorax et du métathorax), anomalies simples ou multiples, atteignant de une à six ébauches et portant sur 770 mâles et 741 femelles. Ce nombre élevé de malformations a permis de mener une double analyse statistique et embryologique. Les polygones de fréquence, établis sexe par sexe, indiquent une haute fréquence pour l'association de deux malformations. En général, les malformations simples et doubles s'observent le plus souvent, puis la fréquence diminue à mesure que le nombre de malformations associées augmente. Les graphiques 1 et 2 illustrent d'exemples ces données.

Malformations simples. — Les observations ont porté sur 737 mouches anormales dont 396 femelles et 341 mâles. L'écart entre les sexes est

légèrement supérieur à la répartition au hasard (P = 0,04) et montre la sensibilité particulière des femelles [6]. En considérant isolément chaque type de malformations :

— il n'y a pas de différence significative entre les sexes pour les anomalies suivantes : dédoublement du balancier ou b^2 (P = 0,38), absence ou réduction de la 3e patte ou *s/III* (P = 0,25);

— on observe une fréquence significativement plus élevée chez les femelles pour les anomalies suivantes : absence de balancier ou *s/b* (P = 0,01) (*graphique* 1), absence d'aile ou *s/a* (P = 0,01);

— par contre le dédoublement partiel du mésothorax, notamment du tergum (*msth*²), atteint plus les mâles que les femelles (*graphique* 2).

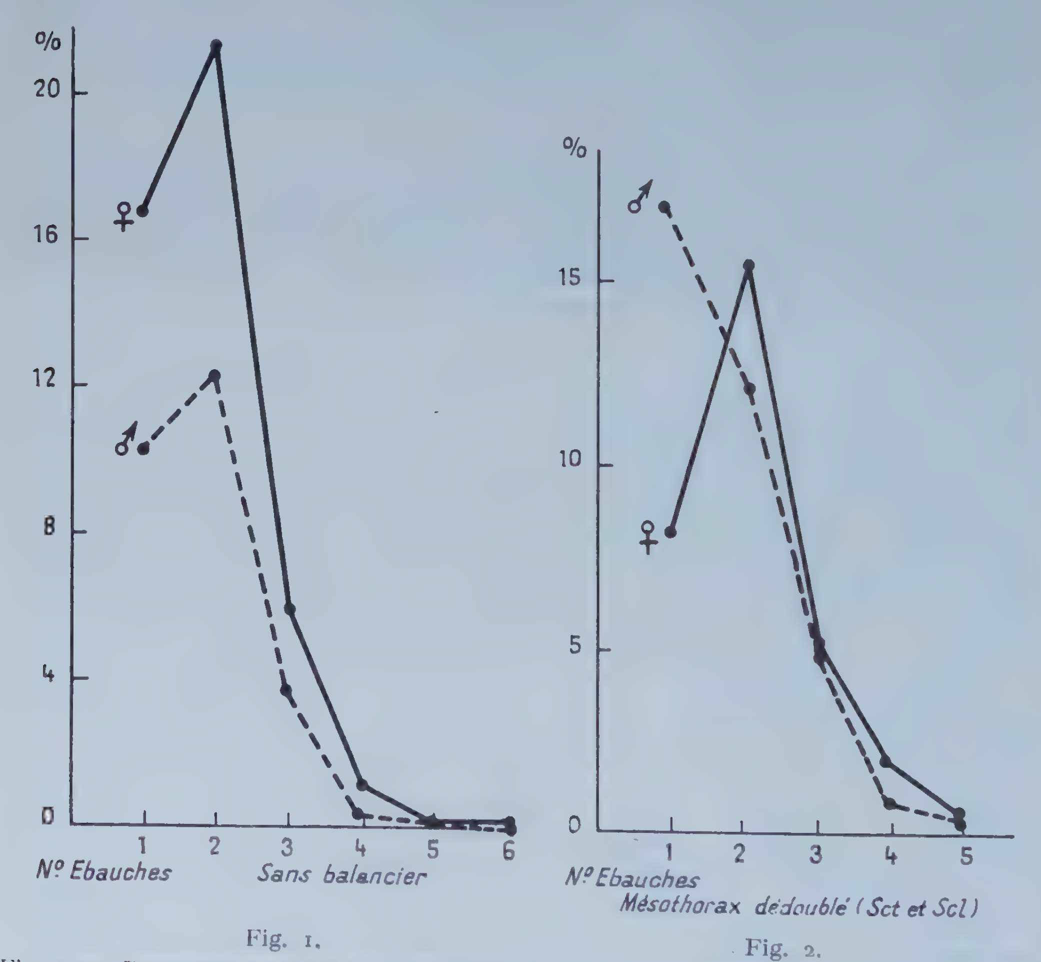


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. — Polygones de fréquence, pour le mâle et pour la femelle, de la malformation sans-balancier (*s/b*) de *D. m.*, en forme simple (une ébauche) et en association de 2, 3, ..., 6 ébauches thoraciques. En abscisse, le nombre de malformations; en ordonnée, les fréquences en pour-cent.

Fig. 2. — Polygones de fréquence, pour le mâle et pour la femelle, de la malformation mésothorax dédoublé (*msth*²) de *D. m.* en forme simple (une ébauche) et en association de 2, 3, ..., 5 ébauches thoraciques. En abscisse, le nombre de malformations; en ordonnée, les fréquences en pour-cent.

Malformations doubles. — La probabilité est la même dans les deux sexes pour l'association avec une deuxième malformation des anomalies suivantes : *s/a* (P = 0,37) et *msth*² (P = 0,11).

La probabilité est plus élevée chez les femelles pour l'association avec une deuxième malformation des anomalies suivantes : *s/b* (P = 0,0001), b^2 (P = 0,01) et *s/III* (P = 0,02).

Malformations triples. — La malformation *s/III* (absence ou réduction de la 3e patte) en association triple s'observe plus fréquemment chez les femelles (P = 0,04).

Les autres anomalies (absence ou dédoublement de l'humérus, fente du thorax, absence ou dédoublement des pattes I et II, dédoublement de la patte III) étaient en nombre insuffisant pour une analyse statistique valable.

Lorsque celle-ci a été poursuivie, elle met en évidence une influence génétique du sexe dans l'apparition de certaines anomalies simples ou multiples, observées dans la souche *vestigial-tératologique de D. m.* Cette influence sexuelle varie selon les disques imaginaux affectés, mais en général l'incidence des anomalies est plus forte chez la femelle que chez le mâle. Étudiant les disques sexuels de la Drosophile dans le but d'établir une carte topographique des différents champs morphogénétiques, Ursprung (7) observe des différences entre les sexes dans les capacités de régulation et a souligné les moindres capacités du disque femelle. Nos résultats suggèrent que le sexe intervient également dans les capacités de régulation des disques thoraciques, sans que cette influence soit régulière et totale : tantôt la fréquence des anomalies est égale dans les deux sexes, tantôt elle est plus élevée chez la femelle, plus rarement chez le mâle.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) CHANA MALOGOLOWKIN, D. F. POULSON et E. Y. WRIGHT, *Genetics*, 44, n° 1, 1959, p. 59-74.

(2) CHANA MALOGOLOWKIN, G. G. CARVALHO et M. G. DA PAZ, *Genetics*, n° 11, 1960, p. 1553-1557.

(3) PH. L'HÉRITIER, *Advances in virus research*, 5, 1958, p. 195-245.

(4) M. VALADARES DA COSTA, *Portugaliæ Acta Biologica*, série A, 5, n° 3, 1958, p. 148-278.

(5) F. H. SOBELS, *Genetica*, 26, 1952, p. 117-279.

(6) Nous considérons que l'écart est significatif lorsque P $\overline{\overline{<}}$ 0,05.

(7) H. URSPRUNG, *Roux' Archiv für Entwicklungsmechanik*, 151, 1959, p. 504-558.

(Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

PHYSIOLOGIE. — *Analyse pharmacologique au niveau de l'oreillette isolée du Poisson-Chat, de l'innervation cardiaque efférente.* Note (*) de M. **Pierre Laurent** (1), présentée par M. Léon Binet.

Des recherches antérieures (2) ont montré, tant sur le plan anatomique que physiologique, l'absence très probable d'une innervation cardio-accélératrice chez les Téléostéens. L'analyse pharmacologique de cette innervation n'a pas conduit jusqu'à présent leurs auteurs à des résultats très cohérents. Nous avons repris cette question en utilisant l'oreillette isolée du Poisson-Chat selon une méthode personnelle.

Nos recherches histologiques (2) nous ont permis de constater que le système ganglionnaire cardiaque chez les Téléostéens se trouve pratiquement localisé en entier dans les parois du canal auriculaire. Les cellules ganglionnaires sont connectées avec des fibres préganglionnaires vagales cardio-inhibitrices. De ces cellules émanent des axones qui vont en particulier innerver des régions musculaires situées aux confins d'une part du sinus et de l'oreillette, d'autre part de l'oreillette et du ventricule.

On utilise des Poissons-chats de 200 à 300 g. L'oreillette est séparée du ventricule par une section faite en aval du sillon auriculo-ventriculaire; la section faite au niveau même du sillon entraîne souvent la disparition de l'automatisme pour des raisons encore mal définies. Nous utilisons un mécanisme d'enregistrement aussi dépourvu d'inertie que possible (myographe optique). L'organe se contracte entre un point fixe : crochet engagé dans un fragment de ventricule laissé adhérent à l'oreillette, et un point mobile : crochet passé en séton à l'extrémité d'un auricule et relié au myographe. Le bain maintenu à 20° est constitué par du Ringer oxygéné additionné de glucose.

Nous avons étudié l'action de l'acétylcholine, de l'adrénaline, de la noradrénaline, d'un excito-ganglionnaire : la nicotine, d'un paralysant ganglionnaire : le dibromure de pentaméthonium, et d'un parasympatholytique : l'atropine.

Cette étude a permis de faire plusieurs constatations :

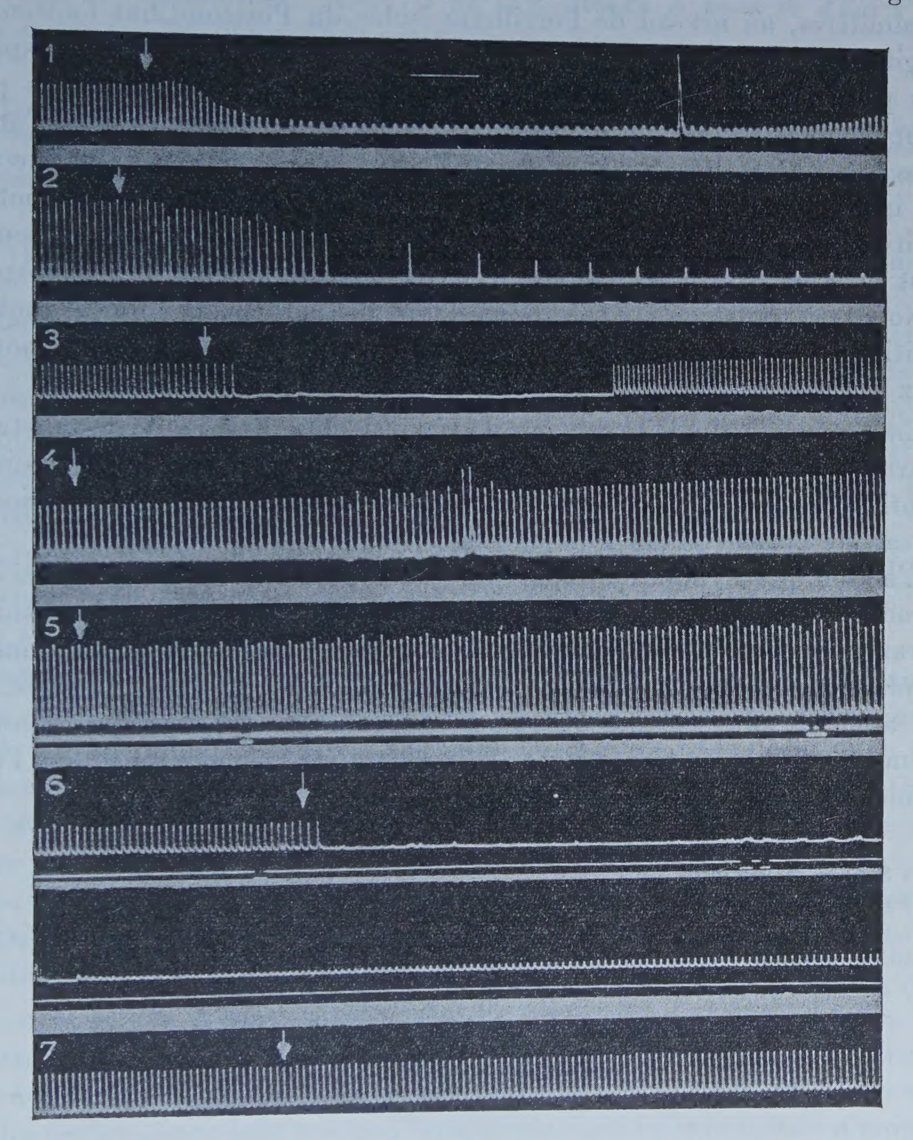
1° L'action de l'acétylcholine est identique à celle observée chez les Mammifères.

2° L'adrénaline et la noradrénaline n'ont pas d'effet accélérateur mais provoquent, aux faibles concentrations (10^{-6}), une légère augmentation dans l'amplitude des contractions. A de plus fortes concentrations (10^{-5}), ces substances provoquent un ralentissement pouvant aller jusqu'à l'arrêt.

3° La nicotine (10^{-5}) a une action comparable à celle de l'ACH, ayant vraisemblablement pour origine l'excitation des cellules ganglionnaires intramurales. Nous n'observons jamais l'action stimulante secondaire de

la nicotine, ce qui est un argument défavorable à la présence d'une innervation accélératrice de type orthosympathique.

4° L'atropine (10^{-7}), en bloquant l'action dépressive de l'ACH, de l'adrénaline, de la noradrénaline et de la nicotine, semble montrer de façon évidente que ces quatre substances agissent par un mécanisme cholinergique.



Oreillettes isolées de Poisson-Chat maintenues en survie dans 20 ml de milieu de Ringer glucosé. Myographe optique à cellule photoélectrique et enregistrement cathodique. Temps (trait horizontal, *en haut*) : 5 s.

1, (↓) acétylcholine chlorhydrate 10^{-8};
2, (↓) adrénaline chlorhydrate 10^{-5};
3, (↓) noradrénaline bitartrate 10^{-6};
4, pentaméthonium dibromure 10^{-5}, puis (↓) adrénaline 10^{-5};
5, atropine sulfate 10^{-7}, puis (↓) noradrénaline 10^{-5};
6, (↓) nicotine sulfate 10^{-5};
7, atropine 10^{-7}, puis (↓) nicotine 10^{-5}.

5° Le fait qu'un paralysant ganglionnaire (pentaméthonium) bloque l'action dépressive de l'adrénaline et de la nicotine, à l'exclusion de celle de l'ACH, prouve que l'adrénaline comme la nicotine agit au niveau de la cellule ganglionnaire.

De ces données il résulte que, contrairement à ce qu'on observe chez les Mammifères, au niveau de l'oreillette isolée du Poisson-Chat l'adrénaline n'agit pas par son mécanisme habituel; son action dépressive s'explique très probablement par une stimulation des cellules ganglionnaires parasympathiques intramurales. Toutefois la légère augmentation de l'amplitude des contractions provoquée par l'adrénaline et la noradrénaline n'est pas inhibée ni par l'atropine ni par le pentaméthonium; cet effet inotrope positif peut donc s'expliquer par une action directe sur la fibre musculaire dont la sensibilité à ce médiateur serait très faible chez les Téléostéens.

Notons en outre que la sérotonine, dont l'action chronotrope et inotrope positive est connue chez les Mammifères ([3]), n'a pas d'action notable chez le Poisson-Chat.

En conclusion, l'unicité du type de réponse obtenue à l'aide de substances pharmacologiques aussi différentes que ACH, adrénaline, noradrénaline et nicotine, confirme l'absence d'une innervation cardio-accélératrice au niveau de l'oreillette du Poisson-Chat.

L'action parasympathomimétique observée ici avec l'adrénaline et la noradrénaline s'explique par la stimulation des ganglions parasympathiques intramuraux sous l'effet de ces deux substances. Cette stimulation masque, la plupart du temps, la faible réaction inotrope positive du myocarde, qui apparaît plus nettement quand on bloque le système ganglionnaire. Le myocarde auriculaire, chez ce Téléostéen, est très peu sensible à l'adrénaline et à la noradrénaline.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle C. Marteau.

(2) *Cf.* P. Laurent, *Contribution à l'étude morphologique et physiologique de l'innervation du cœur des Téléostéens* (*Arch. Anat. micr.*) (sous presse).

(3) J. Lévy et E. Michelber, *J. Physiol.*, 48, 1956, p. 1051.

SÉROLOGIE. — *Sur la nature biochimique de l'activité anti-Gm de certains sérums humains normaux (facteurs permettant la détermination des groupes sériques de γ-globulines).* Note (*) de MM. **Roger Audran** et **Jean Fine**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

Les activités anti-Gma, anti-Gmb et anti-Gmx présentes dans certains sérums normaux sont localisées dans la fraction euglobulinique du sérum. Elles peuvent être inactivées par l'action des agents sulfhydrilés ce qui est en faveur de leur nature macromoléculaire.

Les groupes sériques de γ-globulines (Gma, Gmb et Gmx) [1] initialement définis par le pouvoir inhibiteur que possèdent certains sérums vis-à-vis des facteurs hémagglutinants présents dans le sérum de sujets atteints de polyarthrite chronique évolutive, peuvent être déterminés à l'aide de certains sérums de sujets normaux doués d'une activité anti-Gm [2].

Dans cette Note, nous avons cherché à préciser la nature de la fraction sérique présente chez certains sujets normaux et servant de support aux activités anti-Gma, anti-Gmb et anti-Gmx.

Matériel. — Nous avons étudié cinq sérums anti-Gma, quatre sérums anti-Gmb et deux sérums anti-Gmx sélectionnés par l'examen de 4 000 sérums de sujets normaux [3].

Technique. — Nous avons utilisé le relargage par le sulfate d'ammonium soit à 33 %, soit à 40 % de saturation, la précipitation des euglobulines à pH 5,2 par dialyse contre l'eau distillée tamponnée, l'isolement des fractions γ-globuliniques du sérum, soit par chromatographie sur diéthyl-aminoéthylcellulose selon la technique de Stanworth [4], soit par précipitation par l'héparine en présence de chlorure de cobalt [5].

Les différentes fractions obtenues ont été étudiées par électrophorèse sur papier et analyse immunoélectrophorétique selon la méthode de Scheidegger [6].

Résultats. — *Nature biochimique du facteur agglutinant anti-Gm.* — 1° Cette activité, qu'elle soit de spécificité anti-Gma, anti-Gmb ou anti-Gmx est présente dans les euglobulines précipitant à pH 5,2 et à 4°C, ainsi que dans les euglobulines de la fraction sérique précipitée par le sulfate d'ammonium à 33 % de saturation. L'analyse immunoélectrophorétique de ces euglobulines montre la présence de trois globulines principales : les globulines γ, β_2M et β_1A. La β_2A-globuline, absence de cette fraction euglobulinique, n'est donc pas responsable de l'activité anti-Gm.

2° L'activité anti-Gm est absente des préparations de γ-globulines obtenues soit par la méthode de Stanworth, soit par la méthode de Burstein. L'analyse immunochimique montre que ces préparations ne contiennent pas de globulines β_2A et β_2M.

Action d'agents physiques ou chimiques sur l'activité anti-Gm. — Les activités anti-Gm sont thermostables à 56° pendant 30 mn mais disparaissent par chauffage de 10 mn au bain-marie à 63°C. Ces activités anti-Gm ne sont pas modifiées entre les pH 6,5 et 9 (incréments de 0,5 unités de pH).

Contrairement au facteur de Milgrom (7), ces activités résistent à une dialyse contre une solution de ClNa à 9 °/₀₀ pendant une durée de 24 h et à 4°C.

L'action d'agents sulfhydrilés tels que le chlorhydrate de cystéine 0,2 M et le chlorhydrate de 2-mercaptoéthylamine 0,1 M (technique de Deutch) (8) capables de dissocier les macroglobulines en sous-unités moléculaires, fait disparaître les activité anti-Gma, anti-Gmb et anti-Gmx.

Enfin l'activité anti-Gm est concentrée dans les fractions lourdes de l'ultracentrifugation.

L'activité anti-Gm de certains sérums normaux nous apparaît donc liée à la fraction euglobulinique du sérum et en particulier à la β_2-macroglobuline (fraction lourde 19 S des γ-globulines), que cette activité soit localisée sur la β_2M seule ou soit le résultat d'une association avec certaines γ-globulines plus légères.

Il faut noter que, en dépit du fait que le facteur rhumatoïde a été identifié également à la β_2-macroglobuline (9), l'activité anti-Gm est indépendante de la présence du facteur rhumatoïde. De plus, la présence dans certains sérums de macroglobulines pathologiques, immunochimiquement semblables à la β_2M physiologique, ne confère à ceux-ci aucune activité anti-Gm : 33 sérums de sujets atteints de macroglobulinémie de Waldenström se sont montrés dépourvus de toute activité anti-Gm.

(*) Séance du 26 juin 1961.

(1) R. Grubb, *Nature*, 189, 1961, p. 845.
(2) C. Ropartz, J. Lenoir, Y. Hermet et L. Rivat, *Nature*, 188, 1960, p. 1120.
(3) C. Matte, J. Moullec et R. Audran, *Transfusion* (sous presse).
(4) D. Stanworth, *Nature*, 188, 1960, p. 156.
(5) M. Burstein et A. Prawerman, *Rev. Franc. d'Études Clin. et Biol.*, 4, 1959, p. 918.
(6) J. Scheidegger, *Intern. Arch. Allergy*, 7, 1955, p. 103.
(7) J. Beck, *British J. Experimental Pathology*, 42, 1961, p. 7.
(8) H. Deutsh et G. Morton, *Science*, 125, 1957, p. 600.
(9) H. Kunkel, E. Franklin et H. Muller-Eberhard, *J. Clin. Invest.*, 38, 1959, p. 424.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 5 m.

L. B.